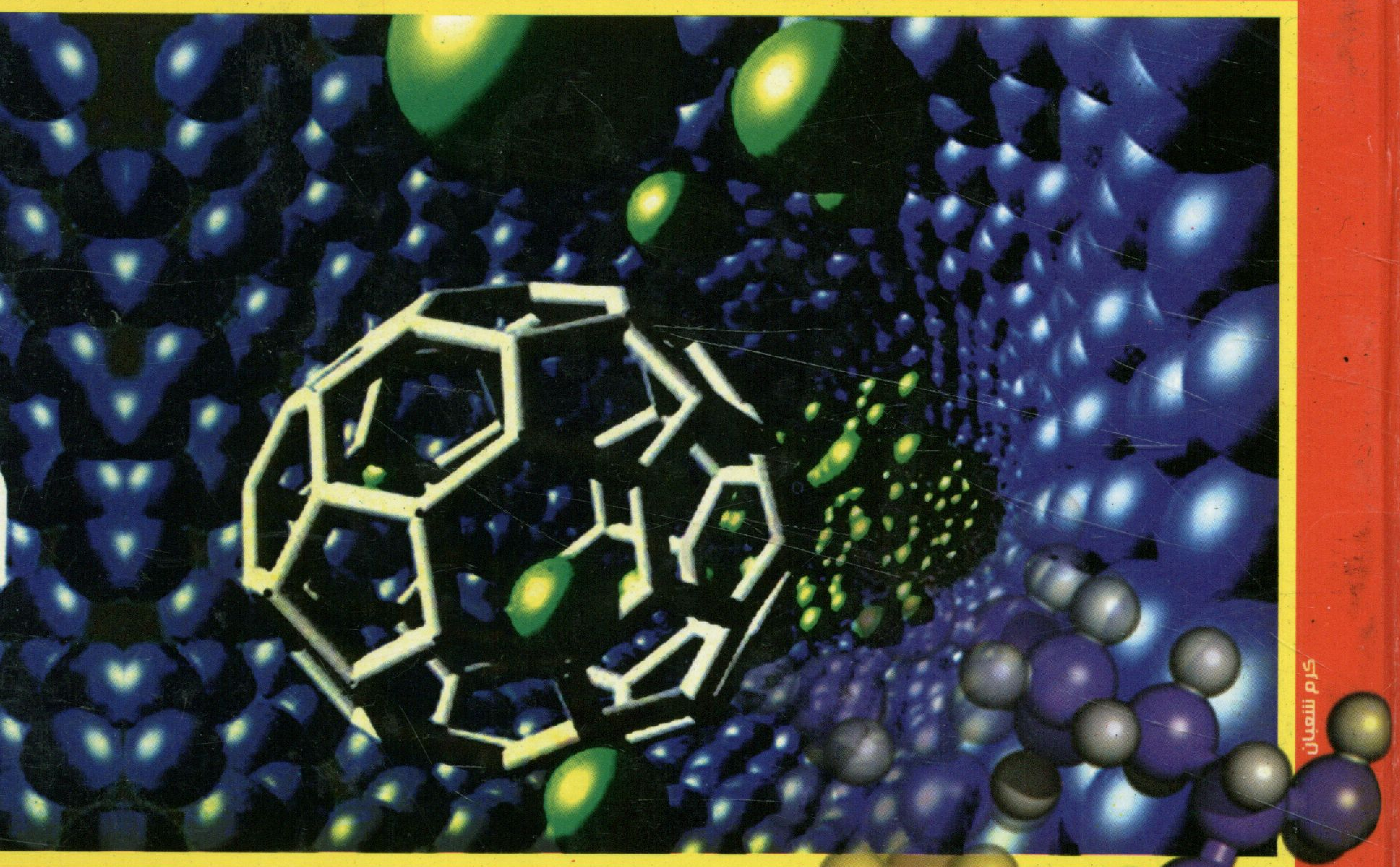
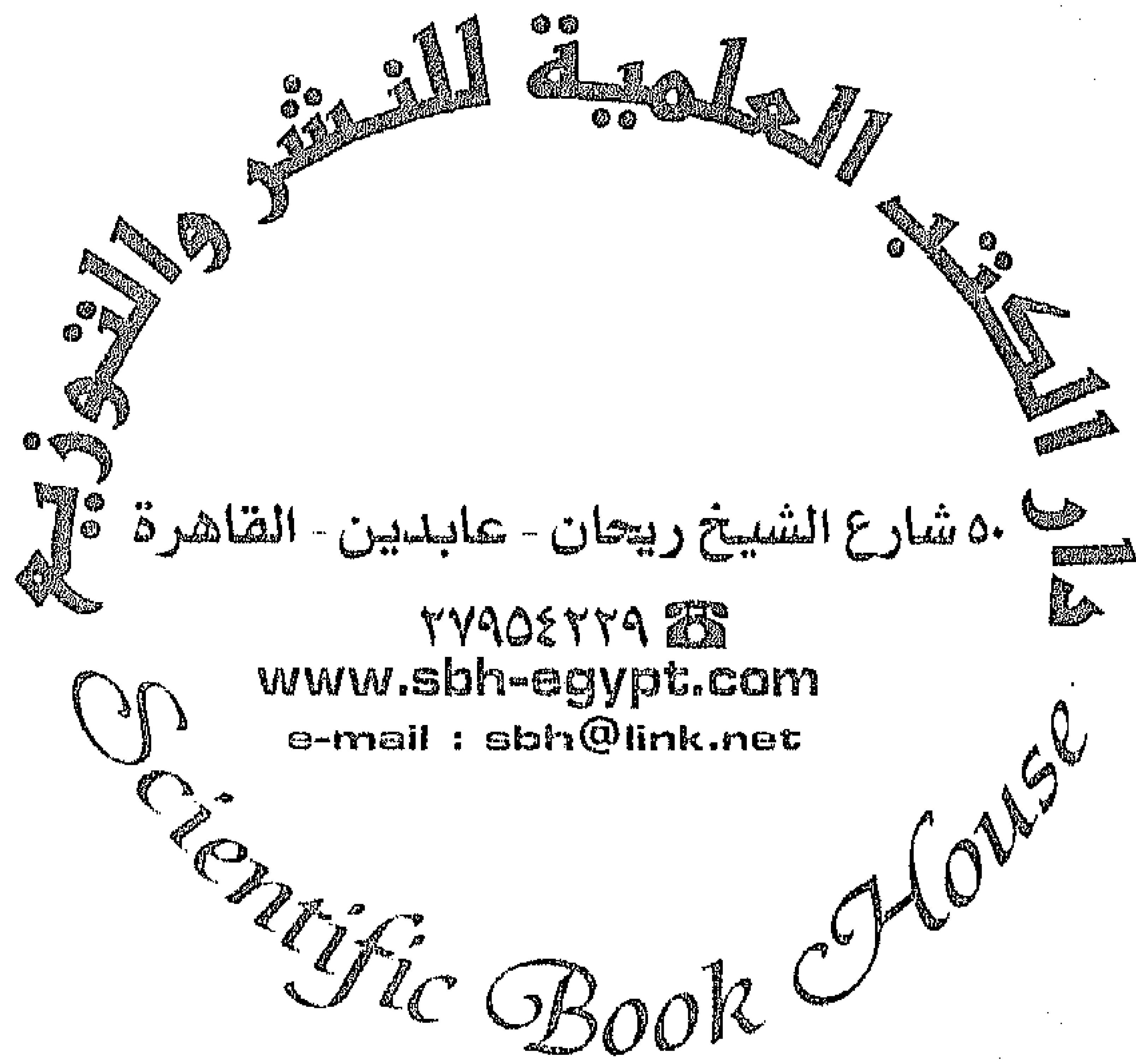
البوليمرات

POLYMERS

كيميائى / محمد إسماعيل عمر



دار الكتب العلمية
للنشر والتوزيع
القــاهرة


دار الكتب العلمية للنشر والتوزيع
٥٠ شارع الشيخ ريحان - عابدين - القاهرة
٢٧٩٥٤٢٢٩
www.sbh-egypt.com
e-mail : sbh@link.net
Scientific Book House


دار الكتب العلمية للنشر والتوزيع
٥٠ شارع الشيخ ريحان - عابدين - القاهرة
٢٧٩٥٤٢٢٩
www.sbh-egypt.com
e-mail : sbh@link.net
Scientific Book House

البوليمرات

إعداد الكيميائي

محمد اسماعيل عمر

دار الكتب العلمية للنشر والتوزيع

دار الكتب المصرية

فهرسة أثناء النشر إعداد إدارة الشئون الفنية

عمر ، محمد اسماعيل

البولميرات/ إعداد محمد اسماعيل عمر – ط١. القاهرة: **دار الكتب العلمية للنشر والتوزيع** ٢٠١٣م.

٥٩٢ ص ، ١٧ X ٢٤سم

تدمك : ٣-٩٧-٥٠٢٩-٩٧٧-٩٧٨

١. البولميرات

أ. العنوان

ديوى ٦٦٨.٤٢ ٢٠١٣/٤٤٦٧

الطبعة الأولى
١٤٣٤هـ - ٢٠١٣ م

رقم الايداع : ٢٠١٣/٤٤٦٧
تدمـــــك : ٣-٩٧-٥٠٢٩-٩٧٧-٩٧٨

دار الكتب العلمية للنشر والتوزيع

٥٠ شارع الشيخ ريحان – عابدين – القاهرة

☎ ٢٧٩٤٨٦١٩- ٢٧٩٥٤٢٢٩

فاكس: ٢٧٩٢٨٩٨٠

لمزيد من المعلومات يرجي زيارة موقعنا على الإنترنت

www.sbhegypt.org
e-mail : sbh@link.net

كلمة إلى القارىء:

لا شك أن الانتشار الواسع فى استخدام اللدائن أو ما يسمى بالبوليمرات، أحدث نقلة نوعية فى عصرنا الحاضر، وجعله يتميز عن العصور الأخرى التى مر بها الإنسان منذ نشأته الأولى ، إن سيطرة هذه المواد و دخولها جميع مجالات الحياة يجعلنا نتذكر مراحل الزمن المختلفة التى مر بها الإنسان. لقد مر الانسان بعصور مختلفة بداية بالعصر الحجرى وسمى بذلك لان الحجارة كانت المادة المتوفرة للانسان للحصول على جميع أدواته وأغراضه، ثم انتقل الإنسان الى العصر الحديدى تلك الفترة التى بدأ فيها الإنسان يستعمل الحديد فى حياته اليومية. و الآن نحن نعيش عصر جديد، فالكيميائيون قد أحدثوا ثورة فى مجال صناعة البوليمرات. من الملامح الظاهرة لذلك أن قميصك مصنوع من البولى استر وحقيبة الملابس مصنوعة من البولى فينيل، وأكياس وزجاجات اللبن مصنوعة من البولى ايثيلين، كما أننا نسير على سجاجيد مصنوعة من البولي بروبيلين، ونجلس على أثاث مصنوع من البولى ستيرين، وسيارتنا تسير على إطارات مصنوعة من البولى ايزوبروبين، ناهيك عن أجهزة الكمبيوتر التى تتغذى باسطوانات مصنوعة من البولي أسيتات الفينيل المرنة، وما ذكر مجرد أمثلة بسيطة لما نتعامل معه فى حياتنا اليومية من البوليمرات، وما خفى واستخدم فى الأمور الأخرى أكثر وأعظم. و مما يدل على اكتساح البوليمرات للتقدم فى هذا العصر أنها تستطيع منافسة الحديد. فالحديث يدور الآن حول سيارة مصنوعة بالكامل من البلاستيك، والطائرات التجارية بها أجزاء كبيرة من الهيكل مصنوعة من البوليمرات المتراكبة أحدها هو بولى ترنثال أميدالبارافينيلين وهذا البوليمر له قوة شد أعلى قليلاً من الحديد ، إن هذا البوليمر له نسبة قوة إلى وزن تفوق الحديد ستة أضعاف ولكي نفهم هذه الميزة ونقدرها يجب أن نعلم أن خفض كيلوجرام واحد من وزن هيكل الطائرة يقلل من وزنها عند الإقلاع عشرة كيلوجرامات، وعليك أن تحسب التكاليف الأخرى التى يمكن توفيرها عندما يخفض وزن الهيكل عشرات الكيلوجرامات. ،وقد أطلق عليه اسم تجارى وهو كفلار وهو الأن يستخدم فى صناعة

أجزاء الذيل لأضخم الطائرات التجارية، ليس هذا فحسب بل إنه الآن يستخدم فى صناعة الدروع الواقية من الرصاص أيضاً. والآن دعنا نعود إلى تلك السيارة المصنوعة بالكامل من البلاستيك ونقول بالطبع إن خفض الوزن هو أساس محاولة بناء سيارة اقتصادية فى استهلاك الوقود وأقل تكلفة، كما يساعد على التخلص من مشكلة التآكل. ومن الجدير بالذكر أن ذلك لا يقتصر على هيكل السيارة فقط بل يتعداه إلى أجزاء رئيسية من محركاتها مثل محور التحويل فهو مصنع من البوليمرات المقواة بألياف صلبة. ، و لا أبالغ إذا قلت إن السيارات الأمريكية تحتوى على أكثر من خمسمائة كيلوجرام من البوليمرات (بلاستيك) بما فى ذلك الدهانات واللواصق والاطارات والمشحمات والمفروشات، . فليس هناك شئ من أدوات الأستخدام إلا ودخلت البوليمرات فى صناعته حتى الخيام المقاومة للأحتراق، و هى عبارة عن بوليمرات ذات فاعلية عالية فى مقاومة الحريق. و دخلت البوليمرات الآن فى صناعة البناء مثل هياكل الجسور وواجهات المبانى والتكسيات الداخلية للمنازل وأسقفها، والأبواب والنوافذ، وفي بناء الملاعب الرياضية والمكاتب والكراسى، و فى صناعة التغليف، وصناعة الدواء، والأحذية، وجميع أنواع الملابس والأثاث و المفروشات وأغلفة الأدوات الكهربائية، وأدوات المطبخ وهياكل الأجهزة المنزلية ولعب الأطفال، وأدوات الزينة والأكياس ذات الأستخدامات المختلفة، وأرفف المكاتب والمطابخ، وفى تعبئة المياه وصناعة الأنابيب وغيرها. إن التقدم الكبير فى مجال الصناعات البتروكيمائية فتح الباب على مصراعيه فى مجال صناعة البوليمرات وأحدث نقلة نوعية فى انتاجها و استخدامها، وبالتالى تسويقها وتصديرها كمنتجات نهائية ذات عوائد مجزية مقارنة بالمواد الأولية، إن كلمة (بوليمر) لاتينية الأصل وهى مركبة من مقطعين هما بولى poly وتعنى متعدد و مر (mer) وتعنى جزء أو وحدة، لذلك pol-mer تعنى متعدد الأجزاء أو متعدد الوحدات، وأحد الخواص الهامة للكربون فى الكيمياء العضوية أنه يستطيع تكوين مركبات معينة، تستطيع الجزيئات المفردة لهذه المركبات ربط نفسها ببعض، وبالتالى تكوين سلسلة أو شبكة. وتسمى هذه العملية بلمرة وتسمى السلاسل أو الشبكات المتكونة بوليمرات، بينما يطلق على الجزئ المكون لها بالمونومير. وتوجد مجموعتان رئيسيتان لهذه المركبات: المجموعة التى يتم تصنيعها وتسمى البوليمرات الصناعية، والبوليمرات التى توجد بصورة طبيعية وتسمى بوليمرات حيوية. وبمجرد

الحصول على أول بوليمر بطريقة صناعية وهو البكالايت إتجهت صناعة البوليمرات نحو النمو بصورة كبيرة. ومن البوليمرات العضوية الشائعة الإستخدام بولى إثيلين، البولى بروبيلين، النايلون، التيفلون أو PTFE، البولى إستر، البولى ميثيل ميثا أكريلات البلاستيك الشفاف، بولى فينيل كلوريد PVC. وكل هذه الأنواع عامة ولكن يوجد لكل منها تفرعات كثيرة بخواص فيزيائية مختلفة لإستخدامات مختلفة. وبتغيير ظروف عملية البلمرة يتغير التركيب الكيميائى للبوليمر الناتج وذلك بحدوث تعديلات في طول السلسلة، أو التفرع، أوالترتيبية. وعند البدء بمونومير واحد فإن البوليمر الناتج يكون متجانس. ويمكن استخدام أكثر من مونومير لإنتاج بوليمر مشترك. كما يمكن التحكم في درجة اتحاد مكونات البوليمر ببعضها البعض. وتعتمد الخواص الفيزيائية مثل الصلابة، الكثافة، قوة الشد، مقاومة الأحتكاك، مقاومة الحرارة، اللون على التركيب النهائى. المادة الوحيدة الأخرى التى يمكن أن ينتج منها بوليمرات هى السيليكون. وللسليكونات إختلافات رئيسية عن البوليمرات الناتجة من الكربون، حيث أنه بخلاف الرابطة الأساسية فى البوليمرات الكربونية كربون- كربون، ترتبط ذرات السيليكون معا بطريقة غير مباشرة عن طريق روابط من الأكسجين. والآن تعد البوليمرات العضوية ذات أهمية بالغة فى حياة الإنسان إذ تدخل فى الوقت الحاضر فى مكونات غذائه وكسائه ومسكنه، فهو ينتفع من النشويات والسكريات والبروتينات فى الغذاء، ويستخدم القطن والصوف والحرير وجلود الحيوانات فى صنع الملابس، كما يستفيد من الخشب فى تشييد المسكن والأثاث ويستخدم المطاط والصمغ وغيرها من المواد التى لا تحصى فى أغراض شتى. وقد حلت بعض البوليمرات المحضرة صناعياً فى الآونة الأخيرة مكان المواد الطبيعية، وهذه تتميز بصفات ميكانيكية جيدة، كما تتميز برخص الثمن وتوفرها بشكل كبير. . ويمكن الحصول على البوليمرات من مصدرين أساسيين هما:- البوليمرات الطبيعية وهى مركبات مصدرها إما نباتى أو حيوانى، مثال ذلك الخشب والقطن والمطاط الطبيعى والأصماغ النباتية والصوف والجلود والشعر والوبر والحرير الطبيعى وجميعها مركبات بوليمرية طبيعية ضرورية لحياتنا اليومية ويمكن الحصول عليها من مصادر نباتية أو حيوانية، ومن المواد الغذائية التى تعد بوليمرات طبيعية النشا والبروتين والسليولوز.

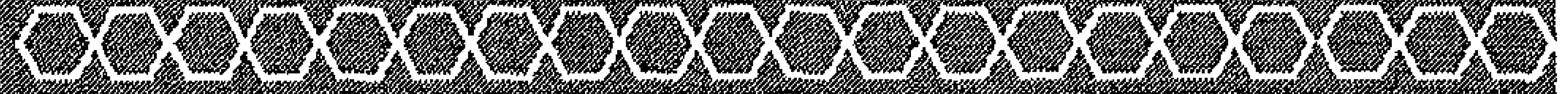
-البوليمرات المحضرة وهى المواد التى غزت الأسواق العالمية حديثاً ومنها المواد البلاستيكية والمطاط والجلود الصناعية وأقمشة النايلون والبولى استر وبعض الاصباغ dyes و الطلائات الواقية وغيرها. وفى الآونة الأخيرة أخذت صناعة البوليمرات تدخل حتى فى عالم الإلكترونيات حتى دخلت فى تصنيع مصادر الطاقة للأجهزة الإلكترونية المحمولة نظرا لخفة وزنها ولمواصفاتها الأخرى الحسنة. وتعتبر البوليمرات الصناعية بوليمرات بسيطة نسبياً بالمقارنة مع البوليمرات الطبيعية وأقل فى التكلفة. وتتمتع البوليمرات بفضل الخصائص التي يتصف بها بناؤها الداخلى بمجموعة من الخواص تجعلها تختلف اختلافاً جوهرياً عن المواد الأخرى. ولقد أمكن تحضير عدد كبير من المواد المختلفة التى تتمتع بمجموعة متنوعة من الخواص توافق المواد الجديدة. ولاشك فى أن تطور دراسة البوليمرات في المستقبل سيساعد على إعطاء فكرة أكثر دقة حول بناء وخواص هذه الفئة من المواد، وسيمهد الطريق لتطور دراسة البوليمرات فى المستقبل، وسوف يساعد على إعطاء طرق جديدة لتحضير مواد ذات خواص معلومة مقدماً، وبالتالى توسيع مجالات الاستعمال والأستخدام.

والكتاب يتعرض لأنواع البوليمرات المختلفة وطرق تحضيرها ويرتبط ذلك بالكثير من المعادلات الكيميائية المبسطة التى تشرح هذة التفاعلات وبعيداً عن المعادلات الكيميائية الأخرى البالغة التعقيد. ويمتزج فى الكتاب الجوانب النظرية بالجوانب التكنولوجية التطبيقية، كما يتعرض الكتاب للبوليمرات الحديثة وعلاقتها بمشاكل البيئة والطرق المقترحة لحل هذة المشكلات. و الكتاب يعد إضافة للمكتبة التكنولوجية الكيميائية العربية.

واللة ولى التوفيق.

كيميائى/ محمد اسماعيل عمر

القاهرة 2012م



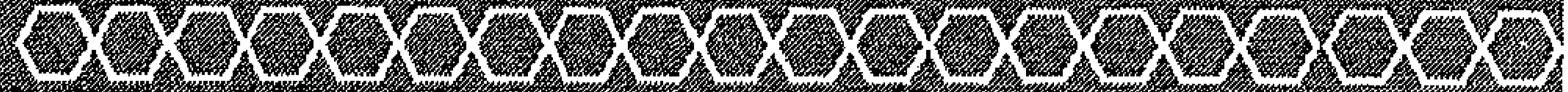
الفصل الأول

مقدمة فى علم البوليمرات

تاريخ البوليمرات:

فى عام 1897م قام هيلارى دى شارونيه ببناء أول مصنع لتصنيع الخيوط بناءاً على السليولوز كمادة لإستبدال الحرير. و فى عام 1907 قام ليو بيكيلاند باختراع أول بوليمر تصنيعى سمى باكلايت نسبة إلى مكتشفة بيكيلاند. فى عام 1922 كان هيرمان شاودينجر Hermann Staudinger وهو عالم ألمانى لة خبرة طويلة فى دراسة المركبات الطبيعية مثل المطاط والسليولوز، أول من افترض أن البوليمرات تتكون من سلاسل طويلة من الذرات مرتبطة معاً برابطة تساهمية، وذلك على عكس الرأى السائد بأن هذة المركبات عبارة عن تجمعات من جزيئات صغيرة. كما أقترح شاودينجر أن هذة المركبات تتكون من جزيئات كبيرة تحتوى على أكثر من 10،000 ذرة، كما اقترح أيضاً تسمية هذه المركبات بالجزيئات الكبيرة. وقبل هذا كان العلماء يعتقدون أن البوليمرات إنما هى تجمعات للجزيئات الصغيرة، وهى تسمى غروانيات) مرتبطة معاً عن طريق قوى دقيقة غير معروفة). وقام هذا العالم بوضع تصور لتركيب بوليمرات المطاط مبنية على شكل وحدات متكررة من الأيزوبرين (ويشار إليها على أنها مونوميرات). وقد حصل شاودينجر على جائزة نوبل فى الكيمياء عام 1953 م. كما اخترع والاس كاروثيرس أول مطاط تصنيعى أسماة نيوبرين عام 1931 م والنايلون عام 1935 م. وحصل بول فلورى على جائزة نوبل فى الكيمياء عام 1974 لعمله على شكل اللف العشوائى للبوليمرات. وكيمياء البوليمرات أو كيمياء الجزيئات الكبيرة علم متشعب يتعامل مع التصنيع الكيميائى والخواص الكيميائية للبوليمرات أو الجزيئات الكبيرة. اللدائن مثل البولى إثيلين تعامل على أنها تفرع من البوليمرات التصنيعية التى لها شهرة تجارية. البوليمرات الحيوية مثل البروتينات هى أيضاً تفرع للبوليمرات وتوجد فى الطبيعة. يتم عمل البوليمرات عن طريق بلمرة المونوميرات. ويتم وصف البوليمر كيميائياً بدرجة البلمرة، وتوزيع الكتلة

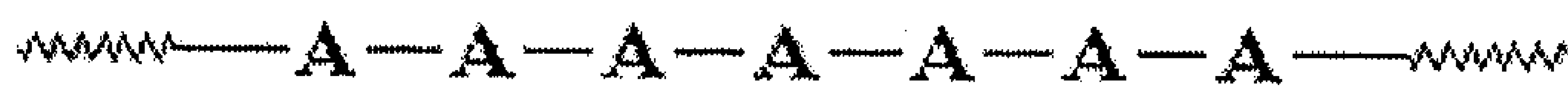
المولية، الأنتظامية، وتوزيع البوليمر التساهمى، و تفرع البوليمر، ومجموعة نهاية، و تشابك، وتبللر، وأيضاً بالخواص الحرارية مثل درجة الأنتقال الزجاجية. البوليمرات فى المحاليل لها خواص خاصة بالنظر إلى ذوبانيته، كثافته، تكتله. و تعد البوليمرات العضوية ذات أهمية بالغة فى حياة الإنسان إذ تدخل فى الوقت الحاضر فى مكونات غذائه وكسائه ومسكنه، فهو ينتفع من النشويات والسكريات والبروتينات فى الغذاء ويستخدم القطن والصوف والحرير وجلود الحيوانات فى صنع الملابس، كما يستفيد من الخشب فى تشييد المساكن والأثاث ويستخدم المطاط والصمغ وغيرها من المواد التى لا تحصى فى أغراض شتى. وقد حلت بعض البوليمرات المحضرة صناعياً فى الأونة الأخيرة مكان المواد الطبيعية وهذا ناتج عن التطور الهائل الذى حدث فى الصناعات الكيماوية والقائمة على النفط ومشتقاته، وهذه تتميز بصفات ميكانيكية جيدة، كما تتميز برخص الثمن وتوفرها بشكل كبير، وقد تم استخدامها فى صناعة الأدوات المنزلية والصناعات الحربية و المدنية، كالسيارات والطائرات والغواصات والأجهزة الكهربائية. ويعتبر علم البوليمرات أحد العلوم الكيميائية الحديثة حيث أن تركيب الجزيئات العملاقة والتى سميت بالبوليمرات لم يعرف إلا بعد عام 1920م. والبوليمر Polymer كلمة يونانية تعنى عديد أو كثير أوتعنى عديد الحدود، وهو مصطلح عام يستخدم فى الأساس لوصف جزىء طويل. وهذا الجزىء الطويل يتكون من وحدات بناء ووحدات متكررة مربوطين معاً عن طريق روابط كيميائية. وعملية تحويل هذه الوحدات إلى بوليمر تسمى بلمرة. ويسمى البوليمر فى بعض الأحيان الجزىء العملاق (macromolecule) وهو جزىء لمركب كيميائى ويتمثل بوزن جزيئى عالى (10:10000مليون) والجزىء على شكل سلسلة حلقاتها عبارة عن جزيئات لمركب بسيط ترتبط مع بعضها البعض بروابط تساهمية (covalent bonds). وهذه الوحدات تتكون من المونوميرات، وهى غالباً ما تكون جزيئات صغيرة ذات وزن جزيئ قليل. و يتميز جزىء هذا المركب بتركيب خاص يمكنه التفاعل مع جزىء آخر من نوعه، أو مع جزىء لمركب أخر و تحت ظروف مناسبة لتكوين سلسلة البوليمر. ويمكن أن تكون هذه المونوميرات متطابقة، أو مرتبطة بمجموعة كيميائية أو أكثر. هذه التغييرات التى تحدث فى المونوميرات قد تؤثر فى خواص



البوليمر مثل المرونة، قابلية الذوبان، أو قوة شد البوليمر. وتسمى الوحدة التركيبية أو البنائية التى يتكرر وجودها على طول سلسلة البوليمر بماكرو جزئ (وهى إما متشابهة أو مختلفة متكررة بشكل منتظم). مثال: لو أن (A) هو الوحدة البنائية فان الماكرو جزئ يكون على النحو التالى (A-A-A-A-A-A-A--) هذه التغييرات يمكن أن تجعل البوليمر لة القدرة على أن يكون له التركيب المناسب، بدلاً من حدوث لف عشوائى Random Coil له. وقد تكون هذه المواد عضوية، أو غير عضوية، أو عضوية معدنية، وقد تكون طبيعية أو صناعية فى أصلها. ويشار عادة إلى عدد الوحدات المتكررة Repeating Unit أوعدد الوحدات البنائية Structural Unit والتى هى فى الواقع عدد المونوميرات المتحدة فى سلسلة واحدة، يشار إليها بالمصطلح درجة البلمرة Degree Of Polymerization ويرمز لها بالرمز Dp أو Xn ولما كانت جزيئات البوليمر الواحد غير متساوية جميعاً فى درجة البلمرة، لذلك يعبر عن درجة البلمرة بمعدل درجة البلمرة.

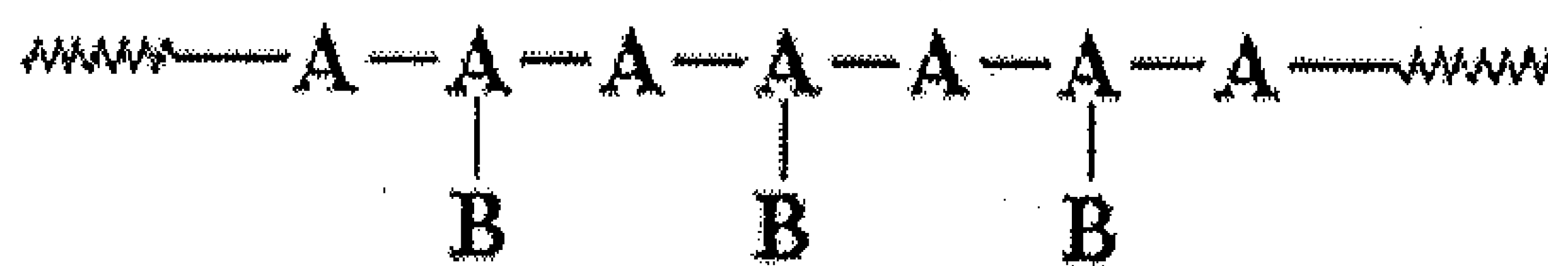
الوزن الجزيئي للبوليمر = X Dp الوزن الجزيئى للوحدة المتكررة.

عادة كلمة بوليمر تطلق للجزيئات التي يكون لها الوزن الجزيئى بضعة آلاف أو أكثر أو أقل. فهى تتكون من سلسلة خطية كالعمود الفقرى والتفرعات التى تعرف بالقلادة.



a linear polymer made of "A" atoms

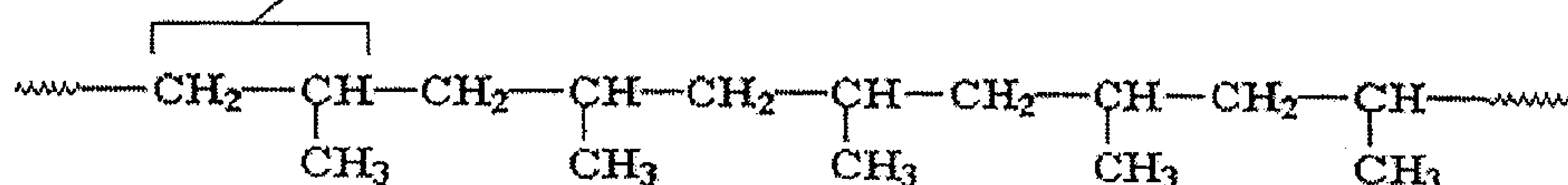
These "A" atoms make up the backbone chain



The "B" atoms are pendant groups

فالبوليمر يحتوى على ذرات تكون مرتبة بشكل منتظم و تكرر نفسها بهذا الترتيب على طول السلسلة. على سبيل المثال بولى بروبيلين polypropyleneيكون العمود الفقرى فيها مكون من ذرتين كربون تكرر نفسها مراراً وتكراراً.

This pattern repeats itself over and over again



Polypropylene

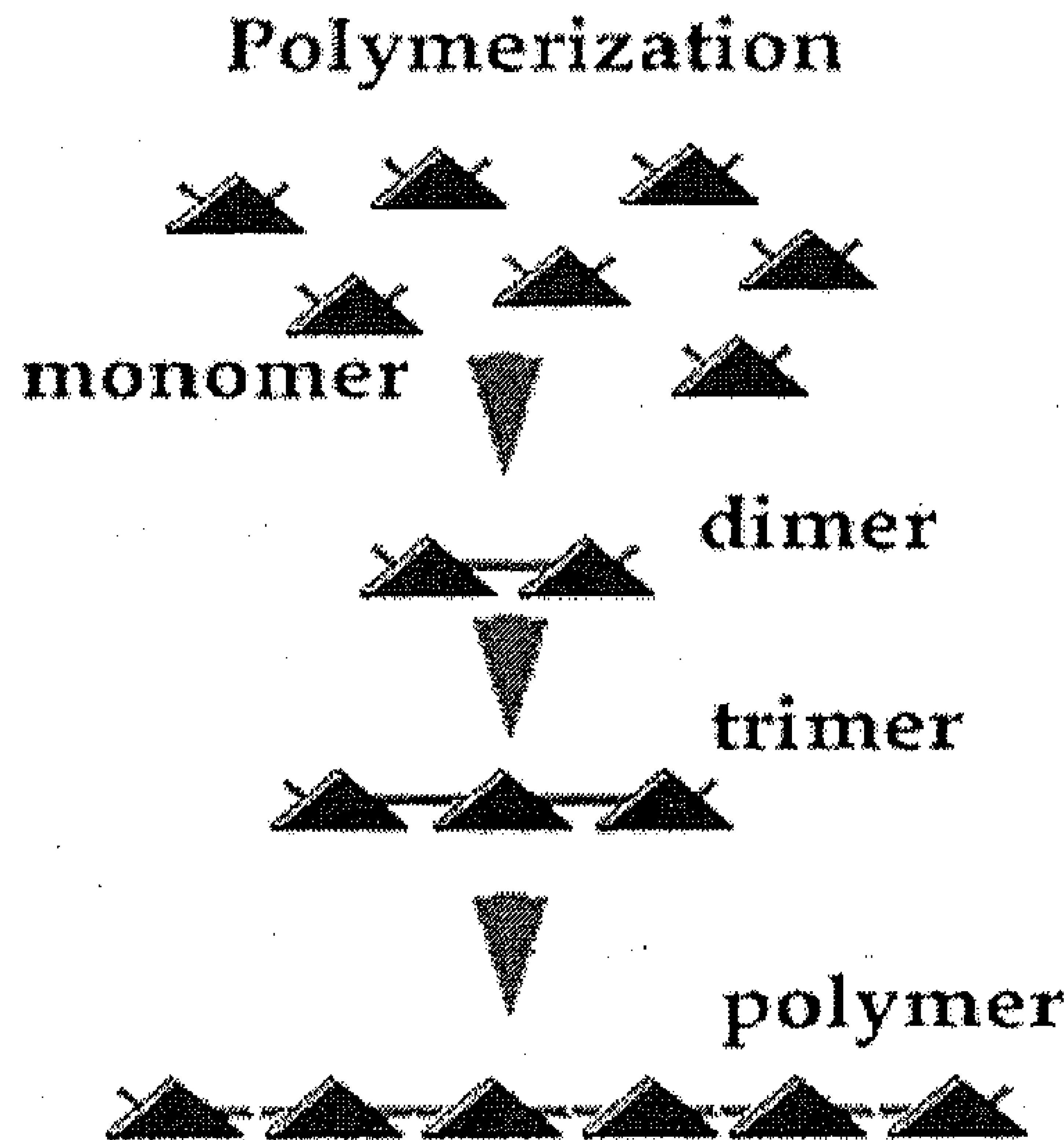
إن الوحدات البنائية المستخدمة فى تصنيع اللدائن عبارة عن جزيئات عضوية صغيرة تحتوى على الكربون بالإضافة إلى مواد أخرى- تستخرج عادة من البترول و الغاز الطبيعى، كما يمكن أستخراجها من مواد عضوية أخرى كألياف الأخشاب و الذرة أو حتى قشور الموز! كل من هذة الجزيئات الصغيرة تعرف بالجزيئات - مونوميرات - لأنها قادرة على الأرتباط مع جزيئات أخرى مكونة سلاسل طويله تسمى البوليمرات، يتم هذا الأرتباط خلال تفاعلات كيميائية يطلق عليها البلمرة.

1 - يحتوى النفط الخام، أى الغير مكرر والذى يتدفق من الأرض، على المئات من الهيدروكربونات المختلفة إلى جانب كميات ضئيلة من معادن أخرى. وتكمن أهمية تكرير النفط فى صقل هذه المواد وتكسير الهيدروكربونات الكبيره إلى أخرى صغيرة.

2 - تستقبل المنشأت البتروكيميائيه نفطاً مكرراً محتوياً على الجزيئات الصغيرة التى يحتاجها ومن ثم تتكون البوليمرات من خلال تفاعلات كيميائية معينة.

3 - تقوم مصانع اللدائن بشراء منتجات المنشأت البتروكيميائيه النهائية - بوليمرات على شكل راتنج - وتضيف إليها مواد إضافية إما للتعديل أو للحصول على الصفات المرغوبة، وبعد ذلك تشكل البوليمرات بطريقة أو بأخرى للحصول على المنتج النهائى من اللدائن.

كيف تصنع اللدائن : أولاً: يجب إيجاد الجزىء المناسب ، جزىء كمركب الإثيلين يعتبر نقطة البداية للعديد من اللدائن. الإثيلين فى الواقع مركب هيدروكربونى صغير يحتوى على أربع ذرات من الهيدروجين، و ذرتين من الكربون. تبدأ البلمرة عادة بتكوين الجزيئات باستخدام المحفزات وهى مواد كيميائية تساعد فى إتمام التفاعل دون إحداث أى تغير كميائى دائم. وخلال التفاعل الكميائى ترتبط مئات و الآف الجزيئات مع بعضها لتكون سلسلة البوليمر ولتنتج الملايين من سلاسل البوليمر فى الوقت نفسه. وتعرف كتلة البوليمر الناتجة بالراتنج ويباع الراتنج لمصانع اللدائن على شكل بودره فى الغالب أو على شكل حبيبات صغيره أو كرات. يضيف مصنع اللدائن الألوان ومواد إضافية أخرى تعمل على تعديل خصائص المادة أو المنتج المحتمل. أخيراً، يدخل الراتنج فى الكثير من المنتجات. واللدائن متنوعة فهناك لدائن صلبة، وأخرى مرنة شفافة أو ملونة، ولدائن تبدو مثل الجلد أو الخشب أو حتى المعادن. وتمتاز اللدائن بقابليتها للتشكيل خلال عملية إنتاجها. ويمكن تشكيل اللدائن فى أى شكل نريدة بدءاً من الشعر الخشن لفرشاة الأسنان وحتى الألياف الداخلة فى صناعة المنسوجات والسترات الواقية من الرصاص.



شكل (1) مراحل تحول المادة خلال إنتاج البوليمرات.

وقد أصبحت البوليمرات تلعب دورا أساسياً وكلّياً فى استخدامات الحياة اليومية، وذلك بسبب مجموعة خواصها الفريدة. فهى مواد أساسية فى القطاعات الصناعية اليومية مثل المواد اللاصقة، ومواد البناء، والورق، والملابس، والألياف، واللدائن، والسيراميك، والخرسانة، والسائل البلورى، والمقاوم الضوئى. وهى مهمة فى الهندسة، وعلم الأحياء، والطب، والحاسبات الألكترونية، واستكشاف الفضاء، وصناعة الأدوات المنزلية والصناعات الحربية و المدنية كالسيارات والطائرات والغواصات والأجهزة الكهربائية والمواد الغذائية. والحقيقة أن معظم المادة التى نراها من حولنا- ماعدا الماء والمعادن- إنما تتألف من بوليمرات، فالأرض والصخور التى نمشى عليها والقرميد والخرسانة والأخشاب التى نستعملها فى بناء بيوتنا والمنسوجات والجلود التى نصنع منها ملابسنا والأشجار والكائنات النباتية وأجسامنا بحد ذاتها، معظمها مؤلفة من بوليمرات. وتستخدم كلمة بلاستيك أو لدائن استخدامًا خطأً للدلالة على البوليمرات، فى حين أن البوليمرات تضم أصنافاً ضخمة من المواد التركيبية والطبيعيّة المتباينة فى الخواص. و يمكن تصنيف البوليمرات طبقاً لمصادرها إلى ثلاثة أصناف كالتالى:

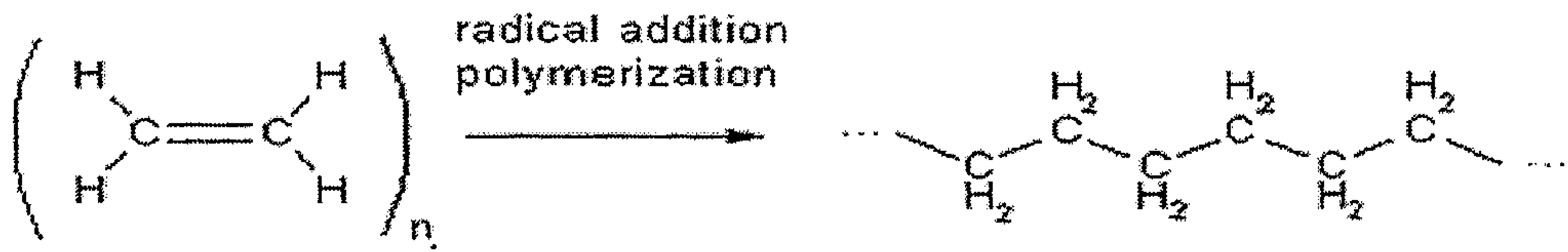
1 - **البوليمرات الطبيعية** Natural Polymers:

وهى مركبات أو منتجات مصدرها إما نباتى أو حيوانى، مثال ذلك الخشب والقطن والمطاط الطبيعى والأصماغ النباتية والصوف والجلود والشعر والوبر والحرير الطبيعى والبروتينات وجميعها مركبات بوليمرية طبيعية ضرورية لحياتنا اليومية. ومن المواد الغذائية التى تعد بوليمرات طبيعية النشا والبروتين و السليولوز.

2 - **البوليمرات المحضرة(التخليقية)** Synthetic Polymers.

وهى المواد التى غزت الأسواق العالمية حديثاً ومنها المواد البلاستيكية والمطاط والجلود الصناعية وأقمشة النايلون والبولى استر وبعض الأصباغ dyes و الطلائات الواقية وغيرها. وهى تشمل بشكل عام البوليمرات التى يجرى تحضيرها من مركبات كيميائية بسيطة وتمثل الأغلبية العظمى من البوليمرات الهامة صناعياً، وهى تشمل البلاستيكات

المختلفة والمطاط الصناعى والألياف الصناعية وغيرها. وفى الآونة الأخيرة أخذت صناعة البوليمرات تدخل فى عالم الإلكترونيات و بشكل كبير حتى دخلت فى تصنيع مصادر الطاقة للأجهزة الإلكترونية المحمولة نظراً لخفة وزنها ولمواصفاتها الأخرى الحسنة. وتعتبر البوليمرات الصناعية بوليمرات بسيطة نسبياً بالمقارنة مع البوليمرات الطبيعية وأقل فى التكلفة. وتشمل البوليمرات الطبيعية غير العضوية الألماس، والجرافيت، والرمل، والأسبستوس، والعقيق، والصوان، والفلسبار (سيليكات الألومنيوم)، والميكا، والمرو، والتلك. وتشمل البوليمرات الطبيعية العضوية عديد السكريات مثل النشا، والسليولوز، والأحماض الأمينية، والبروتينات. وتشمل البوليمرات التركيبية غير العضوية نيتريد البورون، والخرسانة، والعديد من الموصلات الفائقة لدرجات الحرارة العالية، والعديد من الزجاجيات. وتمثل مركبات السيلوكسان Siloxanes أو عديد السيلوكسان البوليمرات التركيبية العضوية المعدنية. وتوفر البوليمرات التركيبية فى استخدام الطاقة عند مقارنتها مع المعادن. فخفة وزنها تقلل من استهلاك الوقود فى العربات والطائرات، وهى تفوق معظم المعادن عند قياس القوة نسبة إلى الوزن. وقد طورت البوليمرات فامتلكت خواصاً جيدة وأصبحت اقتصادية التصنيع، كما أمكن استخدامها للأغراض الهندسية فأصبحنا نستخدم التروس، والعجلات، والهياكل المصنعة من البوليمرات. وبالرغم من أن معظم البوليمرات تعتبر عضوية (أى أنها مبنية على سلسلة كربونية)، فإنه يوجد أيضاً بوليمرات غير عضوية، وغالباً ما تكون سلاسلها مبنية على أصل من السيليكون. ويغطى المصطلح بوليمر مدى واسع من الجزيئات، متضمناً أيضاً بعض المواد مثل البروتينات والخيوط التى لها قوة شد عالية مثل خيوط كيفلر. والأساس فى التفريق بين البوليمرات والجزيئات الأخرى الكبيرة هو وجود الوحدات المتكررة (المونوميرات) فى سلاسل البوليمر. ويحدث هذا خلال عملية البلمرة، والتى ترتبط فيها وحدات عديدة من المونوميرات معاً لتكوين سلسلة طويلة من البوليمر. فمثلا، عملية تكون البولى إثيلين تتضمن تشابك آلاف الوحدات من جزيئات الإثيلين معاً لتكوين سلسلة لها الوحدات المتكررة $-CH_2-$ - :



3 - **البوليمرات الطبيعية المحورة:**

تشتمل على بعض البوليمرات الطبيعية التى تجرى عليها بعض التحويرات إما بتغيير تركيبها الكيميائى مثل إدخال مجموعات جديدة فى البوليمر، أو تغيير تركيب بعض المجموعات الفعالة الموجودة فية، أو بتطعيم بوليمر طبيعى على بوليمر صناعى والعكس. ومن الأمثلة على البوليمرات الطبيعية المحورة خلات السليولوز ونترات السليولوز والقطن المطعم بألياف الأكريليك وغيرها. ويمكن توضيح أهمية هذة البوليمرات بأخذ خلات السليولوز كمثال، إن السليولوز بوليمر طبيعى صعب الذوبان فى معظم المذيبات العضوية ولاينصهر كما أن تصنيعة صعب للغاية بشكلة الطبيعى وذلك بسبب الروابط الهيدروجينية القوية الموجودة فية والتى تقلل من ذوبانة وأنصهارة، ولكن عند تحويل عدد من مجموعات الهيدروكسيل فى كل وحدة تركيبية من السليولوز إلى استر الخلات(فى حدود ثلاثة مجموعات أو أقل) فإن خلات السليولوز الناتجة تذوب فى معظم المذيبات العضوية، وبالتالى يمكن تحويل محلول البوليمر إلى ألياف صناعية أو رقائق بلاستيكية وغيرها من الأستخدامات الأخرى.

تصنيف البوليمرات المعتمد على الطبيعة الكيميائية للبوليمر:

تصنف البوليمرات على أساس كونها بوليمرات عضوية أو غير عضوية إلى ثلاثة أصناف رئيسية كالتالى:

أ- البوليمرات العضوية: تحضر هذة البوليمرات من مركبات عضوية أو أنها ناتجة من مصدر عضوى، وهى أكثر البوليمرات أهمية فى الصناعة.

ب- البوليمرات الغير عضوية: تتكون هذة البوليمرات عادة من مركبات غير عضوية، وتمتاز هذة البوليمرات بمقاومتها العالية للحرارة ولفعل المواد الكيميائية. وهناك عدد كبير من هذة البوليمرات المحضرة من مركبات الكبريت والفوسفور

والسليكون والبورون. غير أن الأستخدامات الصناعية الخاصة بهذة البوليمر تعد محدودة حالياً فيما عدا بوليمرات السليكون والبولى سليكات(الأسبستوس) وبولى أوكسيد السليكون(الزجاج) وغيرها.

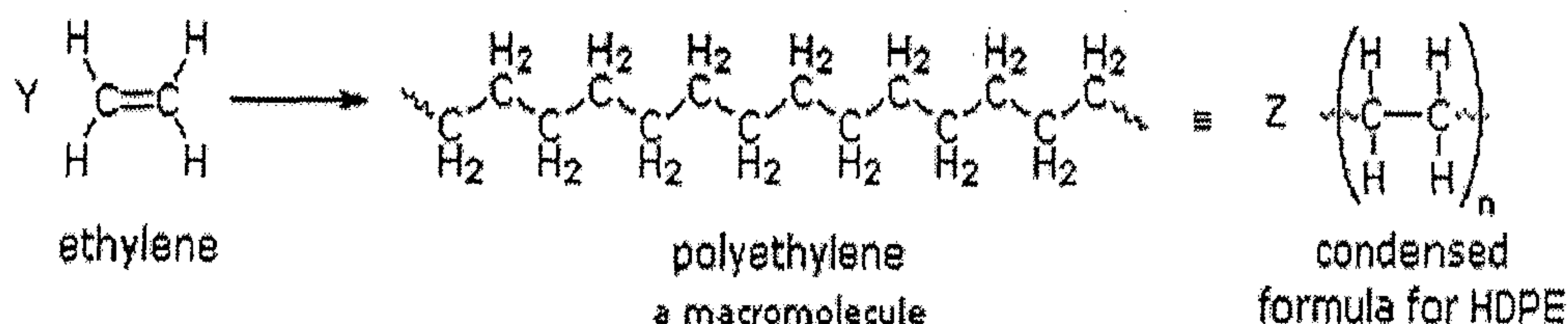
ج- البوليمرات العضوية- غير العضوية:يشتمل هذا الصنف على البوليمرات التى تتكون من وحدات تركيبية تحتوى على بعض العناصر المعدنية بالأضافة إلى وجود بعض المجموعات العضوية. وتمتاز هذة البوليمرات بمقاومتها الجيدة للحرارة.

د- المواد اللاصقة والمواد الطلائية:تستخدم نسبة كبيرة من البوليمرات كمواد لاصقة وكمواد طلائية. ونوعية السطوح اللاصقة هى التى تحدد طبيعة البوليمر المناسب لألتصاقها، فإذا كانت السطوح نفاذة مثل الخشب والورق فيمكن استخدام معظم أنواع البوليمرات المعروفة، لأن الألتصاق فى هذة الحالة يكون بسبب التداخل الفيزيائى لسلاسل البوليمر اللاصق بين السطحين. أما إذا كانت السطوح غير نفاذة مثل المعادن والزجاج وغيرها ففى هذة الحالة يجب أن يكون البوليمر محتوياً على مجموعات مستقطبة حتى تكون عملية اللصق جيدة بفضل القوى التى توجد بين المجموعات المستقطبة والسطوح المستقطبة غير النفاذة. ومن أمثلة البوليمرات المستخدمة كمواد لاصقة البوليمرات الطبيعية مثل الصمغ العربى والصمغ الحيوانى والمطاط الطبيعى والألبومين والدكسترين والنشا وغيرها. أما أهم أصناف البوليمرات الصناعية المستخدمة كمواد لاصقة فهى:اللواصق الأكريلية- خلات وبيوتيرات ونترات السليولوز- الأيبوكسيدات- المطاط الصناعى - مطاط النيتريل ومطاط النيوبرين- بولى ايزوسيانات- راتنجات الميلامين فورمالدهيد أو الفينول فورمالدهيد أو اليوريا فورمالدهيد - بولى أميدات - بولى أسترات - بولى يوريثانات - بولى فاينيلات- بولى سليكونات.

كتابة الصيغة التركيبية للجزيئات البوليمرية الكبيرة:

لاتقوم الوحدة التركيبية المتكررة للبوليمرات البسيطة بوضع تصور لشكل المونومير فقط والتى تتكون منها البوليمرات، ولكنها تعطى كذلك اسلوب وكيفية رسم التركيبات التى تمثل هذة الجزيئات الكبيرة. وعلى سبيل المثال، فإنة بالنسبة للبولى إيثيلين وهو من أبسط البوليمرات يمكن توضيح هذا الأمر من خلال المعادلة التالية لتكوين البولى إيثيلين حيث يكون الأيثيلين هو المونومير ويكون البوليمرالخطى المناظر هو البولى إيثيلين العالى الكثافة والذى يتكون من جزيئات كبيرة تتراوح مابين 10،000 - 100،000 جزىء.

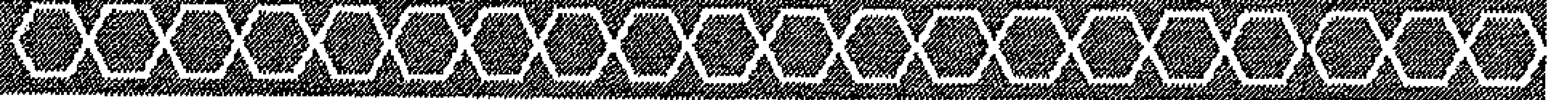
وعلى عكس المركبات البسيطة نجد أن معظم البوليمرات لاتحتوى على جزيئات



متماثلة ومتطابقة، على سبيل المثال، نجد أن البولى إيثيلين العالى الكثافة يحتوى على سلاسل كربون طويلة، إلا أن الأطوال تختلف بآلاف من وحدات المونومير. ولهذا السبب فإن الأوزان الجزيئية للبوليمر تعطى عادة فى شكل متوسطات. ويمكن حساب القيم العملية M_n= the number average molecular weight

من توزيع الكسر المولى لجزيئات مختلفة الأحجام فى العينة.

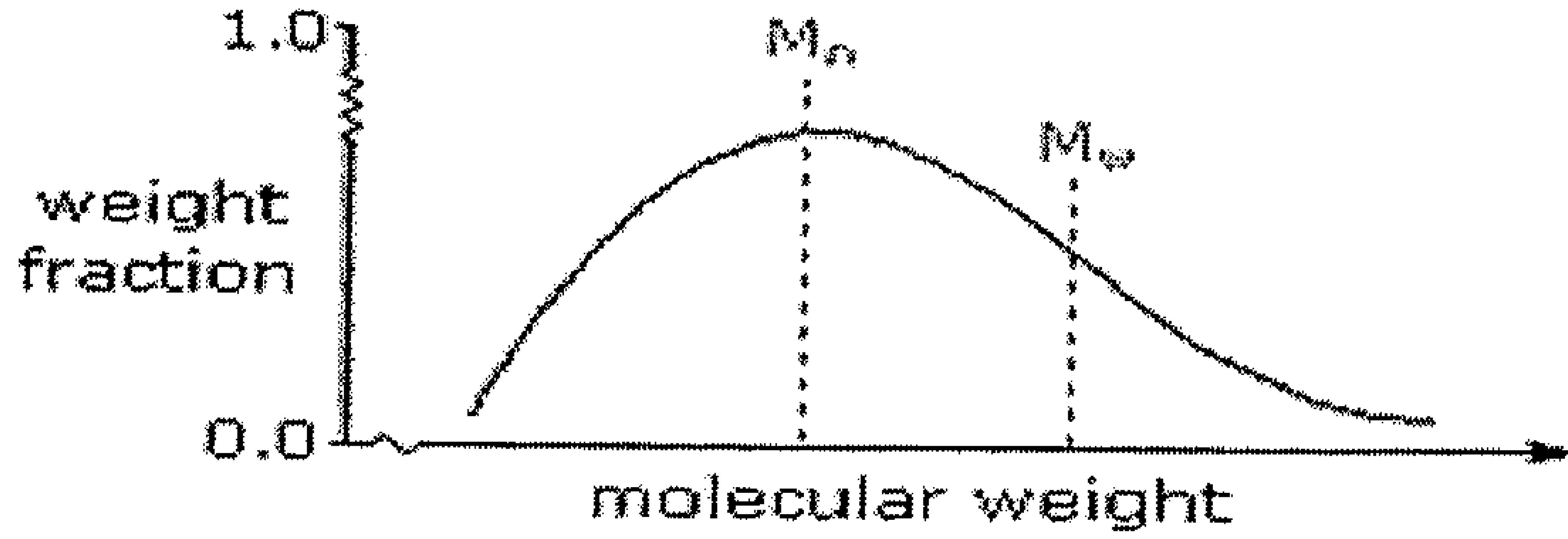
M_w= the weight average molecular weight يتم حسابة من توزيع كسر الوزن للجزيئات المختلفة الحجم. ونظراً لأن الجزيئات ذات الأحجام الكبيرة تزن أكثر من تلك الصغيرة الحجم لذا يكون الوزن الجزيئى M_w أكبر فى قيمتة من M_n. وحيث أن تشتت الوزن للجزيئات فى العينة يكون ضيقاً لذا يمكن أن تساوى M_w قيمة M_n



$M_n = \Sigma n_i M_i$ n_i = mole fraction of chains with molecular weight M_i

$M_w = \Sigma w_i M_i$ w_i = weight fraction of chains with molecular weight M_i

note $w_i = \frac{n_i M_i}{M_n}$



M_n and M_w in a typical sample of polydispersed macromolecules

شكل رقم (2) مخطط لتوزيع الوزن الجزيئى للبولى إيثيلين.

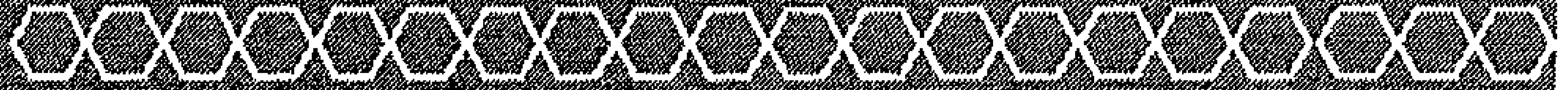
ومن الملاحظ أن العديد من المواد البوليمرية لها تركيبات مشابهة لسلسلة البولى إيثيلين. وتتكون البوليمرات بترابط مستقيم للأمام بترابط المونوميرات مع بعضها البعض، بدون أكتساب أو فقد للمادة وتسمى بوليمرات الأضافة أو بوليمرات النمو المتسلسل. ويوضح الجدول التالى أهم بوليمرات الأضافة ومونوميراتها.

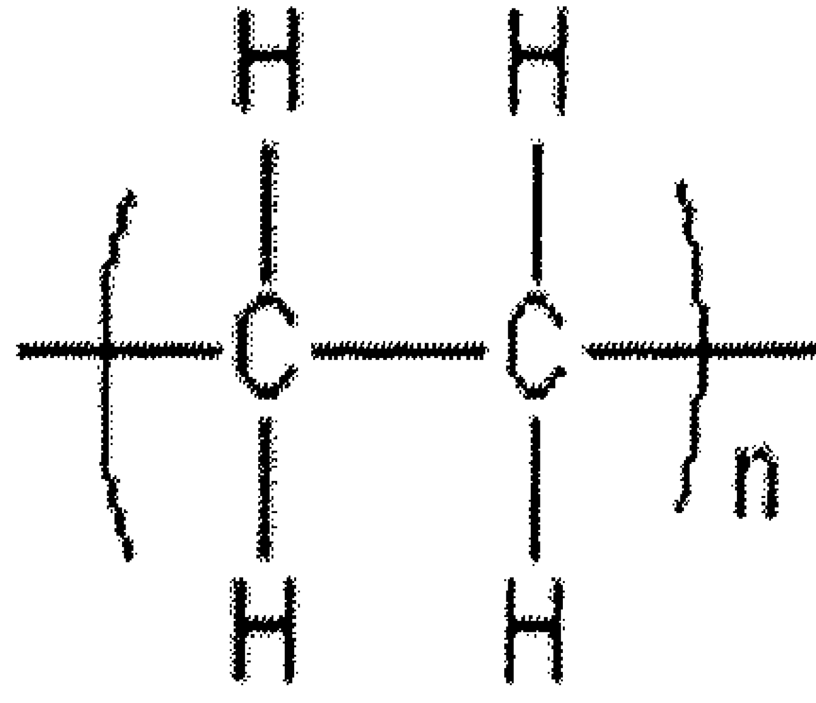
جدول (1)

اسم البوليمر	الخصائص	الأستخدامات
بولى أيثيلين منخفض الكثافة (LDPE)	مادة صلبة لينة شمعية	الشنط والأكياس
بولى ايثيلين عالى الكثافة (HDPE)	مادة صلبة شمعية شفافة	لعب الأطفال- الزجاجات والجراكن- مجالات العزل الكهربى.
بولى بروبيلين	تركيب أتاكتيك. مادة صلبة مرنة. تركيب ايزوتاكتيك مادة صلبة قوية.	صناعة السجاد والادوات الهندسية وبعض الأستخدامات المشابهة لتلك الخاصة بالبولى إيثيلين.

اسم البوليمر	الخصائص	الأستخدامات
بولى فينيل كلوريد	مادة صلبة قوية	مواسير- أرضيات...
بولى فينيليدين كلوريد	مادة صلبة كثيفة عالية درجة حرارة الأنصهار.	أفلام - مفارش الكراسى
بولى ستيرين	مادة صلبة جاسئة رائقة تذوب فى المذيبات العضوية.	لعب الأطفال (يستخدم الشكل الرغوى للتعبئة.
بولى اكريلونيتيريل	مادة صلبة عالية درجة الأنصهار تذوب فى المذيبات العضوية	البطاطين والملابس.
بولى تترافلوروإيثيلين (التفلون)	مادة صلبة شفافة	أغطية كشافات الأضاءة وطاسات قلى الطعام.
بولى فينيل اسيتات	مادة صلبة لينة لزجة	دهانات اللاتكس- المواد اللاصقة.
سيس- بولى ايزوبرين	مادة صلبة لينة لزجة	يستلزم استعمالها إجراء عملية الفلكنة للمادة.
بولى كلوروبرين	مادة صلبة جاسئة مطاطية	المطاط التخليقى المقاوم للزيوت.

التسمية: نشأ وتطور علم البوليمرات فى بيئة صناعية، ولذلك من الطبيعى أن نجد لكل بوليمر اسماً شائعاً، واسماً معتمداً على بنيته حدده الأتحاد الدولى للكيمياء البحتة والتطبيقية. وتعرف أغلب البوليمرات بالحروف الأولى من اسمها. مثلا، عديد الأستيرين يرمز له PS من اسمه polystyrene، وABS الذى يسمى بولى ميثيل ميثاكريلات. وتستخدم العديد من الشركات أسماءً تجارية للتعريف بمنتجاتها من البوليمرات. مثلا، فورترل - بولى إستر هى ألياف بولى إيثلين تيرفثالات أو ألياف PET. وقد يكون للبوليمر اسماً عاماً مثل الرايون، البولى إستر، والنايلون. وغالباً ما يتم تسمية البوليمرات على أسم المونوميرات المكونة للبوليمر، فمثلا، يتم تمثيل البولى إثيلين كالتالى:





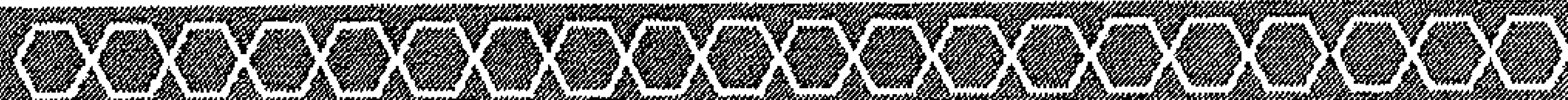
ولأن البوليمرات غالباً ما يتم التفرقة بينها بالمونوميرات المكونة لها، فإن سلاسل البوليمرات فى أى مادة لا يكون لها نفس الطول. وهذا بعكس الجزيئات الأخرى التى تتكون من عدد معين من الذرات، ويكون لكل جزىء وزن جزيىء محدد. وتختلف أطوال سلاسل البوليمرات لأن السلاسل تنتهى بطريقة عشوائية خلال تطور عملية البلمرة. والبروتينات ما هى إلا أحماض أمينية فى شكل بوليمر يتكون من عدة مئات من أشكال المونوميرات التى تكون السلسلة، و التتابع الذى يتكون به البروتين يحدد خواصه ونشاطه. ولكن يوجد فى هذه البروتينات ما يسمى مناطق نشيطة، والتى تكون محاطة بما يعتقد بأنه مناطق تركيبية، والتى يكون دورها الأساسى هو إظهار هذه المنطقة / المناطق النشطة. وعلى ذلك فإن التتابع الأصلى للحامض الأمينى ليس له أهمية كبيرة، طالما أن هذه المناطق النشطة يمكن الوصول إليها بفاعلية.، إن من يقومون بتصنيع البروتينات الحيوية والأحماض النووية يجب أن يكون لديهم عامل حفز (مادة تقوم بتسهيل أو تعجيل التفاعل). ومنذ الخمسينيات من القرن العشرين، كان للعوامل الحفازة(العوامل المساعدة) دور كبير فى تصنيع البوليمرات. وبوجود مزيد من التحكم فى تفاعلات البلمرة، فإنه يتم تصنيع بوليمرات ذات خصائص فريدة، مثل القدرة على إصدار ضوء ملون.. وللحصول على خصائص جيدة للبوليمر فإنه لابد من ضبط عدة عوامل لأن البوليمر يتكون فى الحقيقة من توزيعات من السلاسل بأطوال مختلفة، وكل سلسلة تتكون من حصيلة الوحدات التى تؤثر على خواص البوليمر. لقد استخدم الأنسان القديم البوليمرات الطبيعية قبل مئات القرون، فقد صنع ملابسة من القطن والصوف والحرير وجلود الحيوانات، كما استخدم البوليمرات فى طعامة كالزيوت النباتية والشحوم الحيوانية واستعمل الراتنجات الطبيعية

Resins كأصماغ ولواصق كالصمغ العربى والأصماغ الحيوانية والأسفلت الذى استخدم فى طلاء القوارب. ولقد صنفت البوليمرات فى القرن الثامن عشر ضمن الغرويات colloids لأن الحالة الغروية فى ذلك الوقت كانت معروفة بمثابة حالة مستقلة من حالات المادة إضافة إلى الحالة السائلة والصلبة. وقد كان سبب هذا الأعتقاد الخاطىء أن معظم المواد تمتاز بأوزانها الجزيئية العالية مقارنة بالمواد الأخرى البسيطة، وبقى هذا المفهوم سائداً حتى عام 1880م عندما اكتشف رأوولت وفانت هوف طرقاً لتعيين الوزن الجزيىء فقد عين بهذة الطرق الوزن الجزيىء للمطاط الطبيعى والنشا ونترات السليولوز، ووجد أنها تتراوح مابين 10000 – 40000. وتعتبر هذة الخطوة أولى الدوافع التى أدت إلى الأعتقاد بفكرة وجود الجزيئات الكبيرة Macromolecules، ولم يتقبل العلماء فى ذلك العصر إمكانية وجود مثل هذة الأوزان الجزيئية الكبيرة واعتبروا أنها أوزان غير صحيحة، لأن قانون راؤولت لاينطبق على حالات المحاليل الغروية. وبالتالى يمكن القول بأن من الأسباب التى دعت الكيميائيين فى ذلك العصر إلى رفض فكرة الجزيئات ذات الأوزان الكبيرة مايلى:

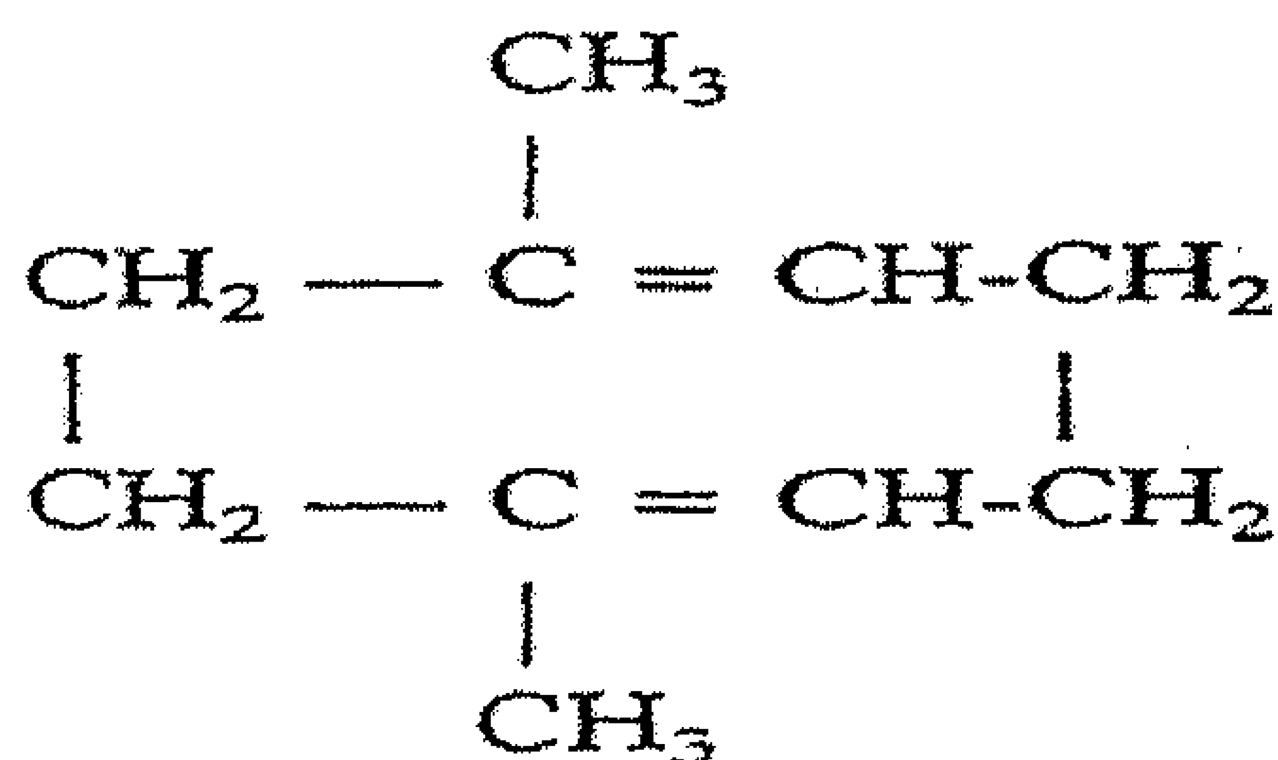
أ- لم يكن بالأمكان وضع حد فاصل بين الجزيئات الكبيرة والمواد الغروية، لذلك اعتقد البعض أن المواد البوليمرية التى سميت بالجزيئات الكبيرة هى مواد غروية لاينطبق على محاليل قانون راؤولت.

ب- فسر كبر وزنها الجزيئى على أساس تجمع فيزيائى للجزيئات الصغيرة، أى أن هذة المواد المعقدة تتركب من تجمع عدد كبير من جزيئات بسيطة فى صورة مركبات متجمعة ترتبط فيها الجزيئات البسيطة بروابط الجذب الثانوية، وقد اقترح أن حجم هذة المركبات المتجمعة تصل إلى حجم الجسيمات الغروية، فقد فسر مثلاً الوزن الجزيئ للمطاط الطبيعى، الذى عرف صيغتة الكيميائية منذ عام 1826م، بأنة ناتج من تجمعات جزيئات الأيزوبرين ذات الصيغة التالية. C_6H_8





وقد أمكن عزلها من تقطير المطاط الطبيعى، إما على هيئة تراكيب مستقيمة (وحدات مفتوحة)، أو على هيئة تراكيب حلقية لتكوين المادة الغروية ذات التركيب التالى:



وبعد أن نجح بعض الكيميائيين فى تحضير بعض البوليمرات مثل البولى ستيرين، وبولى جلايكول الأيثيلين، ومطاط الأيزوبرين، وبفضل جهود العالم ستودنجر نالت فرضية الجزيئات العملاقة تأييد الكثير من علماء الكيمياء. ولقد اقترح ستودنجر مايلى:

- أن هذة الجزيئات العملاقة تتكون تحت ظروف خاصة من ترابط العديد من الجزيئات الصغيرة بروابط تساهمية، كما أقترح صيغة بنائية للمطاط الطبيعى على شكل سلسلة طويلة متشابكة من وحدات المركب البسيط الأيزوبرين. ولقد قوبل اقتراح ستودينجر فى البداية لفكرة الجزيئات العملاقة باعتراضات شديدة، ولكن بعد التقدم الذى تم فى تطوير استخدام أشعة إكس فى الكشف عن تركيب جزيئات تلك المواد المعقدة، وكذلك فى أبتكار طرق جديدة لتعيين الأوزان الجزيئية تأكد صحة اقتراح ستودنجر ومنح جائزة نوبل فى الكيمياء عام 1953م تقديراً لة عن الكشف عن هذة الجزيئات العملاقة والتى عرفت فيما بعد بالبوليمرات.

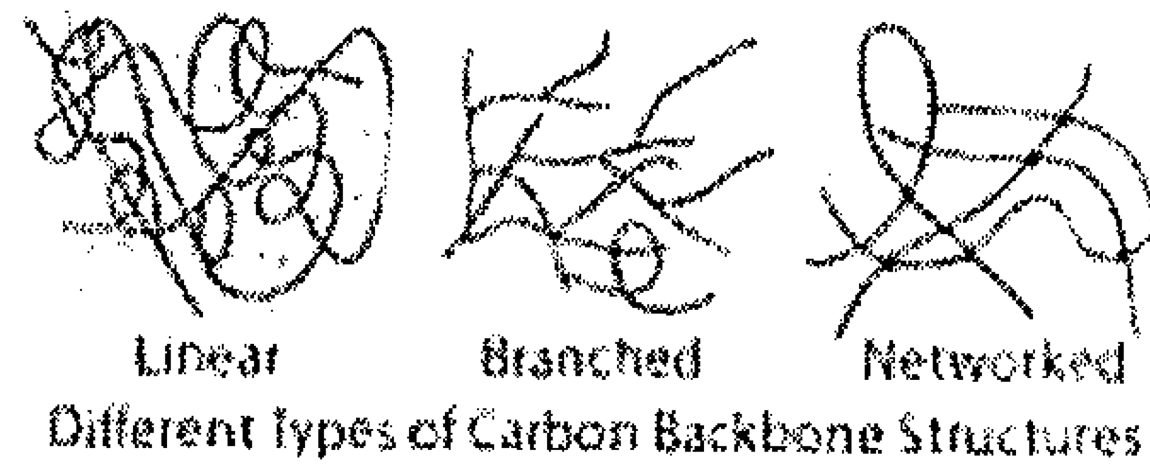


شكل (3) العالم شتودنجر

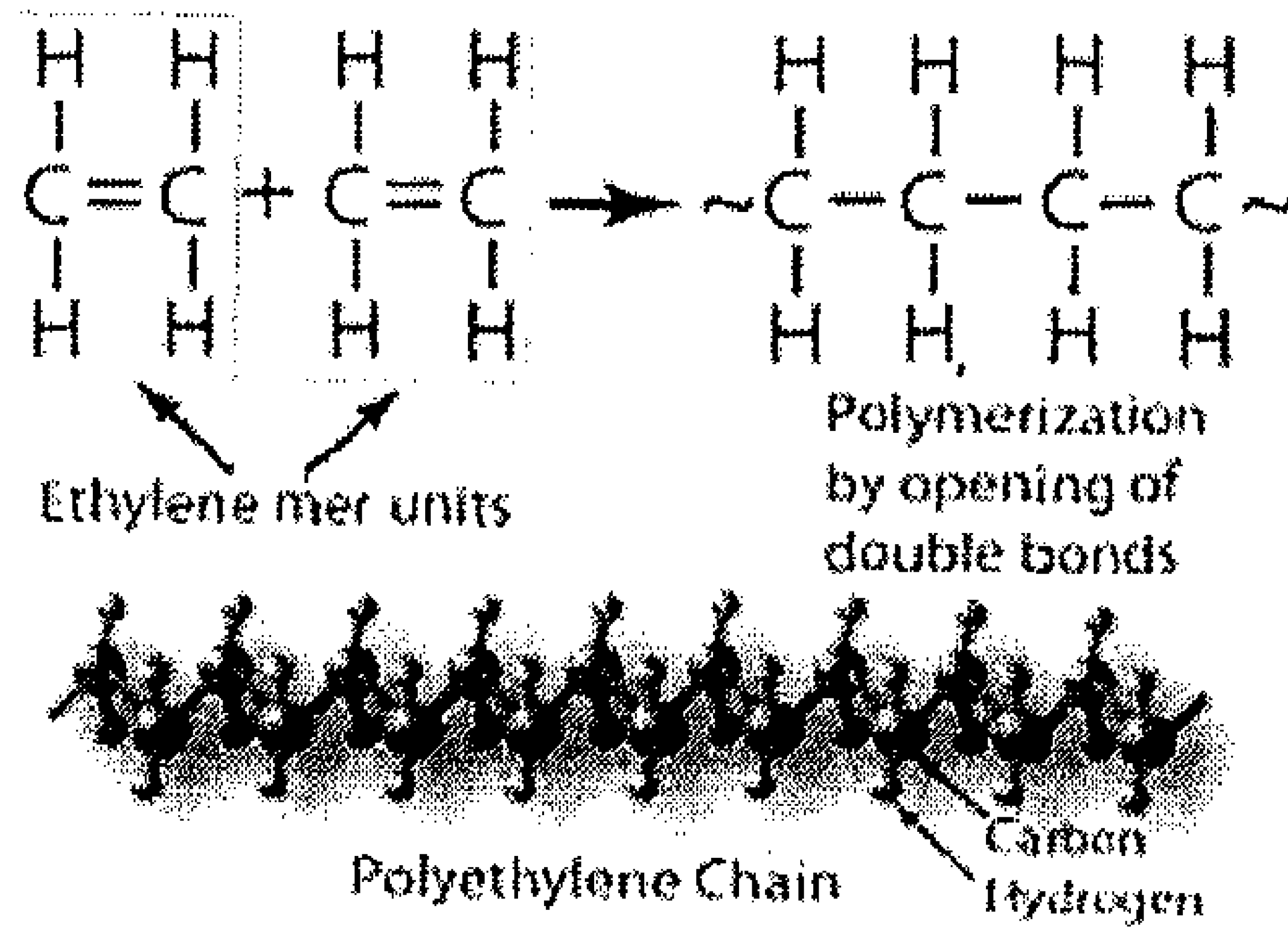
- وبعد ذلك تطورت الأبحاث الخاصة بدراسة البوليمرات من المصادر الطبيعية، وكذلك تصنيع البوليمرات الصناعية من كل حجم ونوع. وقد ساهم في دعم وأثبات فرضية الجزيئات الكبيرة كلاً من العالم الأمريكى كاروثرز عام 1929م الذى يعتبر رائداً فى مجال تصنيع البوليمرات الصناعية حيث قام فى عام 1929م بتحضير النايلون المعروف بإسم نايلون 66 وهو بوليمر البولى اميد (البولى هكسا ميثيلين اديب اميد)(poly(hexamethylene adipamide)وهو يتكون من حامض الأديبيك ويرمز لة بالصيغة التالية $(HOOC -(CH_2) - COOH)$ وهكسا ميثيلين داى امين hezamethylenediamine ويرمز لة بالصيغة الكيميائية التالية $(H_2N-(CH_2)_6-NH_2)$.
- وأدى التطوير فى أبحاث البوليمرات إلى تطوير التكنولوجيا واستخدامها فى التطبيقات الصناعية، وانتشرت منذ الحرب العالمية الثانية الصناعات العديدة التى تعتمد على استخدام البوليمرات مثل صناعات البلاستيك والمطاط والبويات واللواصق والخشب الصناعى وغيرها. ومن الصعوبات التى واجهتها فرضية الجزيئات الكبيرة هو كيفية تفسير تكون المجاميع الفعالة فى نهاية السلاسل وطبيعتها، لأن تعيين نسب ونوع هذة المجاميع الفعالة صعب لقلة تركيزها من ناحية، ولعدم وجود طرق كيميائية أو فيزيائية دقيقة لتعيين وتشخيص هذة المجاميع الفعالة، وقد اقترح ستودينجر عام 1925م بأنة لايستوجب وجود مجاميع فعالة فى نهاية السلاسل لغرض اشباع تكافوئات الذرة الأخيرة من السلسلة البوليمرية وأعتبر هذة المجاميع، حتى فى حالة وجودها، غير فعالة بسبب كبر حجم الجزيئات المرتبطة بها، وقد اعتقد أيضاً بفكرة وجود التراكيب الحلقية الكبيرة حلاً لمشكلة المجاميع النهائية، وبقيت هذة الفكرة مقبولة لفترة من الزمن لغاية عام 1937م عندما وضع فلورى ميكانيكية للبلمرة على أساس ميكانيكية التفاعلات المتسلسلة. وللحصول على خصائص جيدة للبوليمر فإنه لابد من ضبط عديد من العوامل. وهذا لأن البوليمر يتكون فى الحقيقة من توزيعات من السلاسل بأطوال مختلفة،



وكل سلسلة تتكون من حصيلة المونوميرات التى تؤثر على خواص البوليمر. يمكن للبوليمرات أن تكون عضوية أو غير عضوية. والبوليمرات المعروفة غالباً ما تكون البوليمرات عضوية مثل (البولى إثيلين – البولى بروبيلين – البولى فينيل كلوريد). ولكن البوليمرات الغير عضوية هى التى تكون وحدة تركيبها الاساسية (monomer) غير عضوية مثل السيليكون.



أنواع شبكات المبلمرات



شكل رقم (4)

تتكون كثير من البوليمرات من مركبات هيدروكربونية (مكونة من الهيدروجين والكربون). هذه البوليمرات مكونة تحديداً من ذرات كربون مربوطة ببعض – واحدة إلى أخرى – لتكوين سلاسل طويلة تسمى العمود الفقرى للبوليمر. نظراً لطبيعة الكربون ذرة واحدة أو اكثر يمكن أن ترتبط بكل ذرة الكربون فى العمود الفقرى. هناك بوليمرات تحتوى على ذرات كربون وهيدروجين فقط مثل البولى ايثيلين والبولي بروبيلين والبولى ستيرين. بولى فينيل كلوريد لديه ذرات كلور مرتبطة بكل ذرات الكربون على العمود. بينما يحتوى التفلون على ذرات الفلور مرتبطة بذرات الكربون. هناك بوليمرات شائعة

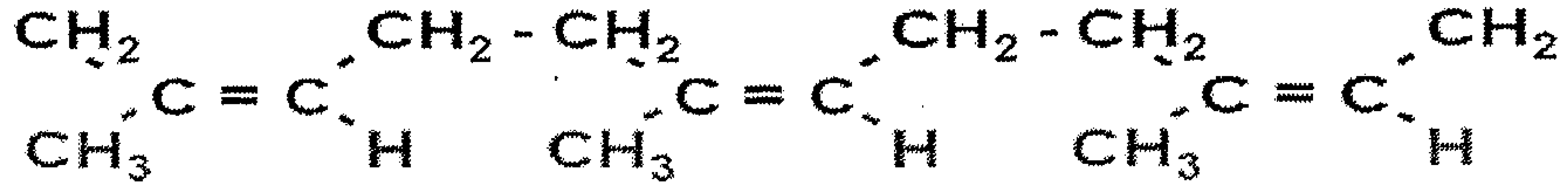
أخرى لديها أعمدة فقرية محتوية على عناصر غير الكربون. فالنايلون – مثلا – لديه ذرات نيتروجين في الوحدة المتكررة فى عموده الفقرى، بينما تحوى البوليسترات والبولى كربونات ذرات أكسجين.

الترتيب الجزيئى للبوليمرات: هل رأيت – يوما– كيف تبدو مكرونة الأسباجيتى فى طبق الطعام؟إنها تشبه البوليمرات الخطية عندما تفقد أى نوع من الترتيب (غير بلورية). إن التحكم بعملية البلمرة وتبريد مصهور بوليمر ما بسرعة يمكن أن ينتج ترتيبا غير بلورى للبوليمر. ليس لدى الجزيئات غير البلورية ترتيب طويل المدى يسمح لسلاسل البوليمر بترتيب نفسها. البوليمرات غير البلورية شفافة بشكل عام. وهذه خاصية مهمة لبعض التطبيقات مثل تغليفات الأطعمة والنوافذ البلاستيكية والعدسات اللاصقة. ومن الواضح أن ليس كل البوليمرات شفافة حيث منها ماهو شبه شفاف أو معتم. هذه البوليمرات يمكن أن تكون بلورية. فى الترتيب البلورى تكون الذرات أو الأيونات أو الجزيئات – كما فى البوليمرات – مرتبة بأنماط متميزة. كما يحدث البناء البلورى فى ملح الطعام والأحجار الكريمة فإنه موجود فى اللدائن، تتحكم عملية البلمرة بدرجة التبلور فى البوليمرات القابلة للتبلور. غير أن بعض البوليمرات لايمكنها التبلور إطلاقا. يحسن التبلور بعض الخواص مثل القوة والصلابة والمقاومة الكيميائية والثبات. ينتج العلماء والمهندسون مزيداً من المواد المفيدة من خلال التحكم فى التركيب الجزيئى الذى يؤثر على المنتج النهائى للبوليمر. يضيف المصنعون حشوات مختلفة، وإضافات و تعزيزات إلى البوليمرات الأساسية لتحسينها.

نبذة تاريخية عن استخدام البوليمرات فى الصناعة:

1 - **المطاط الطبيعى:** يرجع استخدام المطاط الطبيعى إلى تاريخ قديم بدأ فى عام 1838م عندما استخدمت قطع من المطاط الطبيعى فى تصنيع قطع المحاة. وقد تم هذا حتى قبل أن يكتشف العالم تشارلز جوديير عملية فلكنة المطاط عام 1839م. وبعد أكتشاف عملية الفلكنة بعشر سنوات بدأت تظهر وتنتشر صناعات عديدة تعتمد على استخدام

المطاط المفلكن، وكذلك اكتشف تكوين الأبونيت أو المطاط القاسى عام 1851م.



تركيب المطاط الطبيعى (وحدات الأيزوبرين).



شكل (5) صورة لتشارلز جوديير

2 - **نترات السليولوز:** اكتشفت عام 1838م طريقة لمعالجة السليولوز بحامض النيتريك وانتاج مركب نترات السليولوز. وفى عام 1870م أمكن أنتاج هذا المركب بطريقة صناعية، وبعدها أكتشفت طريقة خلط نترات السليولوز بمركب الكامفور لأعطاء المادة التى عرفت بإسم الباغة (السليولويد celluloid)، وبعد ذلك اكتشف أن بوليمر نترات السليولوز يمكن أستخدامة فى العديد من الصناعات الأخرى، مثل صناعة قطن البارود (نترات السليولوز وهى احدى المواد المتفجرة)، والحرير الصناعى، وصناعة زجاج الأمان، وفى تصنيع بويات السيارات(الدوكو).

3 - **خلات السليولوز:** اكتشفت فى عام 1856م طريقة انتاج السليولوز نتيجة تفاعل

السليولوز مع خليط من حامض الخليك المركز وانهيدريد حامض الخليكacetic anhydride. ولكن هذا البوليمر لم يستخدم صناعياً حتى عام 1900م بعد أن توصل علماء الكيمياء إلى التكنولوجيا الخاصة بتحويلة إلى ألياف صناعية.

4 - **السليولوز المرسب:** اكتشفت فى عام 1859 م طريقة لأذابة السليولوز فى مذيبات خاصة تتكون من أملاح النحاس النشادرية، وقد أمكن ترسيب السليولوز المذاب وحصلنا بذلك على نوع من الحرير الصناعى والذى عرف فى ذلك الوقت بحرير الكوبرامونيوم cuprammonium كما تطورت العملية التكنولوجية عام 1891م لأنتاج حرير الفسكوز.

5 - **الفينول فورمالدهيد:** يعتبر هذا البوليمر من أقدم البوليمرات التى تم تصنيعها من مصادر غير طبيعية، وقد اكتشف طريقة تصنيعة العالم الأمريكى بيكيلاند حيث وجد أن تفاعل مركب الفينول مع الفورمالدهايد يعطى مركباً معقداً سمى بالبكاليت نسبة إلى اسم مكتشفة، وقد استغل بوليمر البكاليت صناعياً عام 1907م فى أنتاج أجهزة التليفون السوداء القديمة.



شكل (6) العالم بيكيلاند.

6 - **البولى ستيرين:** اكتشف هذا البوليمر عام 1900م بعد معرفة طريقة تحويل مركب الأستيرين إلى مركب معقد. وقد بدأ استغلال هذا البوليمر صناعياً فى المانيا عام 1930م وفى الولايات المتحدة الأمريكية عام 1937م.

جدول رقم (2)

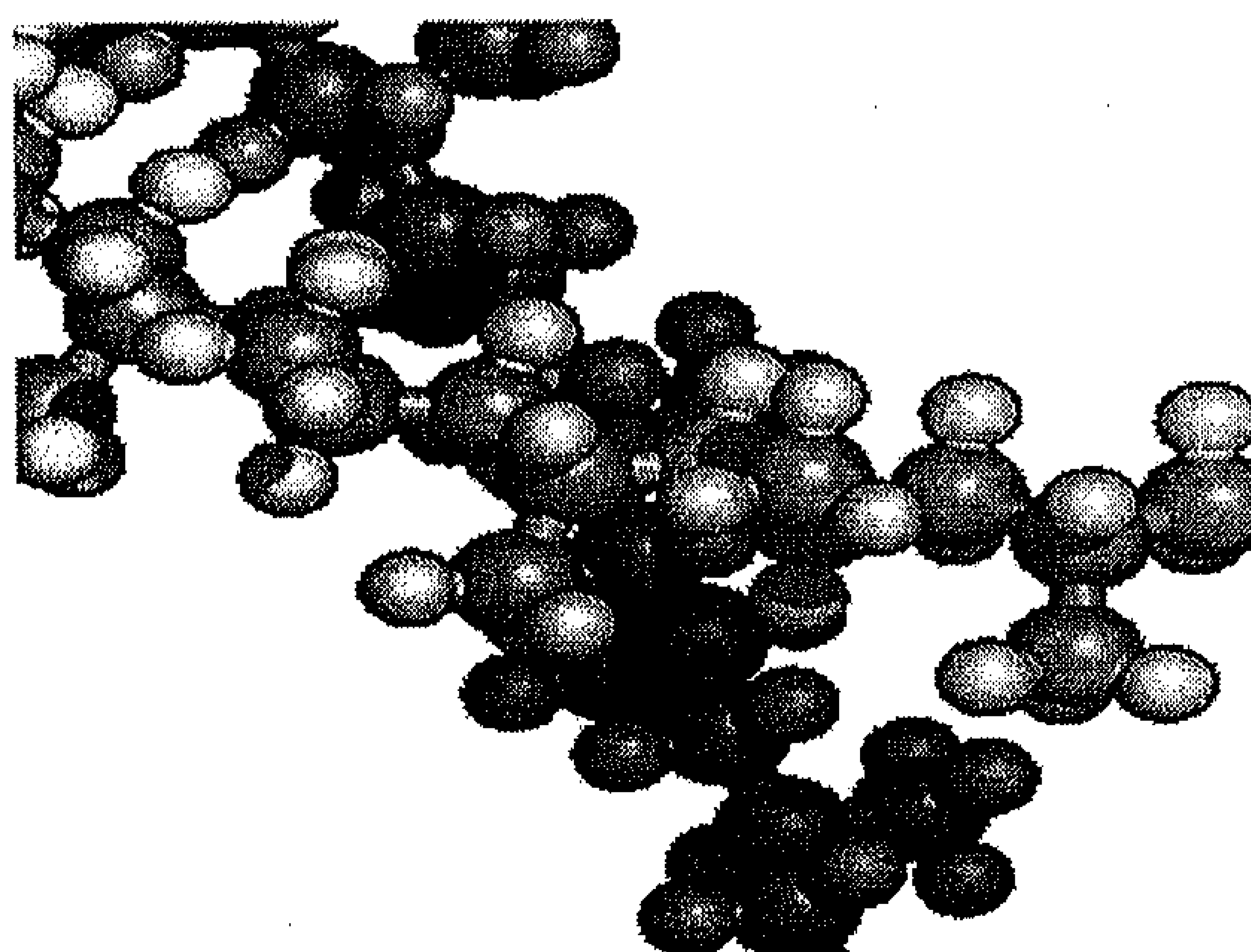
تاريخ انتاج البوليمرات القديمة والبوليمرات الصناعية الهامة.

مسلسل	اسم البوليمر	تاريخ الإنتاج
1	مطاط طبيعى (وفلكنة المطاط)	1838 - 1777
2	نترات السليولوز – سليولويد (الباغة)	1868 - 1838
3	نترات السليولوز– سليولويد (الباغة) (الأستخدام في زجاج الأمان)	1920
4	خلات السليولوز	1914 - 1856
5	فينول فورمالدهيد (البكاليت)	1907
6	بولى ستيرين	1937 - 1922
7	بولى فينيل كلوريد	1942 - 1927
8	بولى أميد (نايلون 66)	1938 - 1929
9	يوريا فورمالدهيد	1929
10	بول اكريلات (بولى ميثيل ميثا أكريلات)	1931
11	بولى فينيل اسيتات وبولى فينيل الكحول	1936
12	بولى يوريثان	1937
13	بولى ايثيلين منخفض الكثافة	1954 - 1939
14	ميلامين فورمالدهيد	1939
15	بولى استر	1941
16	راتنجات الايبوكسى	1947

مسلسل	اسم البوليمر	تاريخ الإنتاج
17	بولى كربونات	1957
18	بولى ايثيلين خطى (عالى الكثافة)	1957
19	بولى بروبيلين	1957
20	بولى أميد عطرى	1962
21	بولى اميدات	1965

تعريف البوليمرات:

البوليمرات عبارة عن جزيئات ضخمة مكونة من إرتباط عدد كبير من الجزيئات الصغيرة مع بعضها البعض وتسمى هذه الجزيئات الصغيرة (مونوميرات).



شكل رقم (7) صورة بوليمر بولى بروبين - 1 سينديوتاكتيك

الأتجاهات المستقبلية للبوليمرات: المواد المبلمرة لديها امكانات هائلة لتطبيقات جديدة مثيرة فى المستقبل. فقد يجرى تطوير استخدامات البوليمرات فى مجالات جديدة متنوعة كتوصيل و تخزين المعلومات و الحرارة والضوء، وفى التصنيع الغذائى والتعبئة والتغليف والسكن

والنقل . الأعداد الكبيرة من التطبيقات الحالية والمستقبلية أوجدت الحاجة الوطنية لأشخاص مدربين خصيصاً لإجراء البحث والتطوير فى مجال علوم وهندسة البوليمرات .

تصنيف البوليمرات: يختلط لدى الكثيرين أنواع و أصناف البوليمر فمثلاً هنالك خلط بين البوليمرات الطبيعية و المتجانسة و البوليمرات المرنة ، على أنها أنواع مختلفة حيث أن المطاط (مثلاً) يعتبر مثالاً لهذه الأصناف كلها ، فينبغي أن نعرف أن البوليمرات تصنف على ستة أسس وهى :

1 - **التصنيف المعتمد على مصادر البوليمر:**

(أ) البوليمرات الطبيعية . (ب) البوليمرات المحضرة(البوليمرات الصناعية)

(ج) البوليمرات الطبيعية المحورة .

2 - **التصنيف المعتمد على الطبيعة الكيميائية للبوليمر:**

(أ) البوليمرات العضوية . (ب) البوليمرات الغير عضوية .

(ج) البوليمرات العضوية الغير عضوية .

3 - **التصنيف المعتمد على الشكل البنائى لجزيئات البوليمر :**

(أ) البوليمرات الخطية . (ب) البوليمرات المتفرعة . (ج) البوليمرات المتشابكة .

4 - **التصنيف المعتمد على تجانس البوليمرات:**

(أ) البوليمرات المتجانسة . (ب) البوليمرات المشتركة . (ج) البوليمرات المركبة .

(د) المخاليط البوليمرية

5 - **التصنيف الكيميائى للبوليمرات المعتمد على ميكانيكية التفاعل:**

(أ) البوليمرات ذات النمو المتسلسل . (ب) البوليمرات ذات النمو الخطّوى (التكثيف)

6 - **التصنيف التكنولوجى للبوليمرات:**

(أ) **البلاستيكات المتلينة بالحرارة (البلاستيك الحرارى)** thermoplastic **:**

يتضمن هذا الصنف البوليمرات التى تتغير صفاتها بتأثير الحرارة حيث تتحول إلى منصهرات ، و عند خفض درجة الحرارة يسترجع المنصهر حالته الصلبة القوية (ويشبة

ذلك مايحدث للشمع). تستغل هذه الخاصية فى تصنيع هذا الصنف المهم من البوليمرات و يعتبر هذا الصنف من أكثر البوليمرات أهمية صناعياً مثل، ps، ABS، pp، PE، cpvc، pvc و غيرها.

(ب) البوليمرات المتصلبة حراريا: thermoset polymers

تعانى هذه البوليمرات تغيرات كيميائية عند تسخينها فتتشابك فيها السلاسل البوليمرية، و تصبح هذه البوليمرات بعد معاملتها الحرارية صلبة ورديئة التوصيل للكهرباء و الحرارة (ويشبة ذلك مايحدث للعجين عند تسخينة). و تستخدم كمواد عازلة للكهرباء و الحرارة مثل راتنجات الفينول فورمالدهيد، والميلامين فورمالدهيد، واليوريا فورمالدهيد، وبعض البولى استرات المتشابكة.

(ج) البوليمرات المرنة مطاطيا: elastomers

للبوليمرات المرنة المتمثلة بالمطاط صفات متميزة كالإستطالة elongation و قابليتها للتمدد و التقلص resilience.

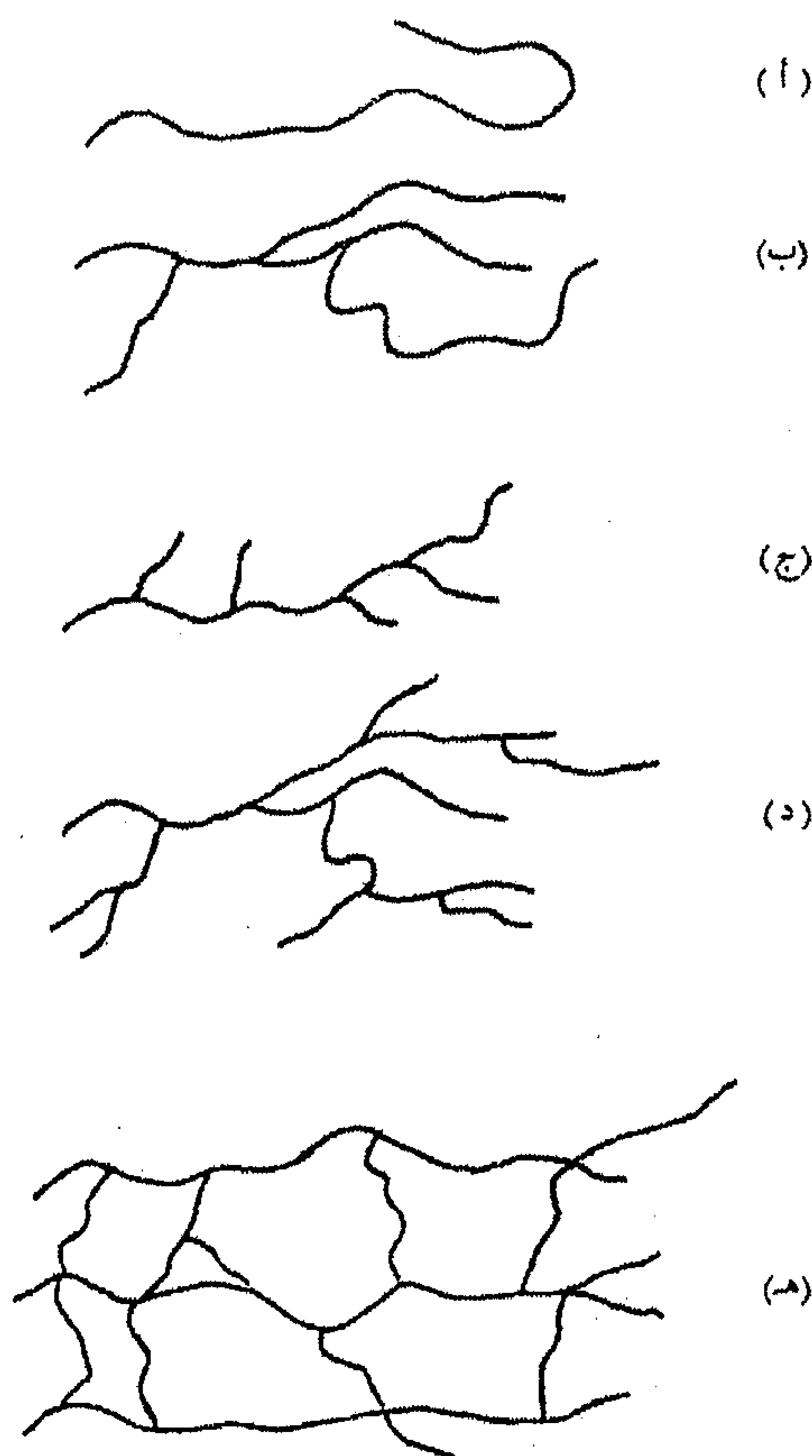
بعض التعاريف الأساسية:

1 - **البوليمر: البوليمرات والتفاعلات العضويه :**

أحد الخواص الهامة للكربون فى الكيمياء العضوية أنه يستطيع تكوين مركبات معينة، تستطيع الجزيئات المفردة لهذه المركبات ربط نفسها ببعض، وبالتالى تكوين سلسلة أو شبكة. وتسمى هذه العملية بلمرة وتسمى السلاسل أو الشبكات المتكونة بوليمرات، بينما يطلق على الجزئ المكون لها بالمونومير. وتوجد مجموعتان رئيسيتان لهذه المركبات: المجموعة التى يتم تصنيعها وتسمى البوليمرات الصناعية، والبوليمرات التى توجد بصورة طبيعية وتسمى بوليمرات حيوية. وبمجرد الحصول على أول بوليمر بطريقة صناعية وهو الباكالايت، إتجهت صناعة البوليمرات نحو النمو بصورة كبيرة. ومن البوليمرات العضوية الشائعة الإستخدام البولى إثيلين، البولى بروبيلين، النايلون، التيفلون أو PTFE، البولى إستر، البولى ميثيل ميثا أكريلات (البلاستيك الشفاف)، بولى فينيل كلوريد PVC. وكل هذه الأنواع عامة ولكن يوجد لكل منها تفرعات كثيرة

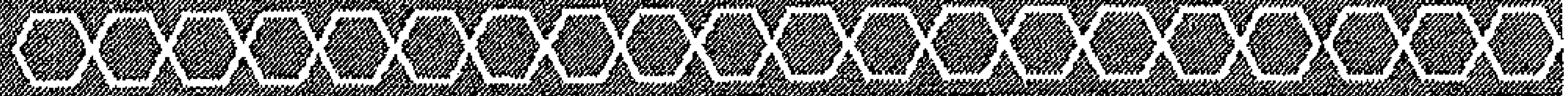
بخواص فيزيائية مختلفة لأستخدامات مختلفة. وبتغيير ظروف عملية البلمرة يتغير التركيب الكيميائى للبوليمر الناتج وذلك بحدوث تعديلات فى طول السلسلة، أو التفرع، أوالترتيبية. وعند البدء بمونومير واحد فإن البوليمر الناتج يكون متجانس. ويمكن استخدام أكثر من مونومير لإنتاج بوليمر مشترك، كما يمكن التحكم فى درجة اتحاد مكونات البوليمر ببعضها البعض. وتعتمد الخواص الفيزيائية مثل الصلابة، الكثافة، قوة الشد، مقاومة الأحتكاك، مقاومة الحرارة، اللون على التركيب النهائى. المادة الوحيدة الأخرى التى يمكن أن ينتج منها بوليمرات هى السيليكون. وللسليكونات إختلافات رئيسية عن البوليمرات الناتجة من الكربون، حيث أنه بخلاف الرابطة الأساسية فى البوليمرات الكربونية كربون– كربون، ترتبط ذرات السيليكون معاً بطريقة غير مباشرة عن طريق روابط من الأكسجين. والمركبات العضوية غالباً ما تكون مرتبطة تساهمياً، وهذا يسمح بوجود الأشكال البنائية الفريدة مثل السلاسل الطويلة والحلقات. أما السبب لإستطاعة الكربون تكوين مثل التركيبات الفريدة والمركبات العديدة للكربون فهو إمكانية تكوين روابط تساهمية ثابتة مع بعضها. وبعكس المواد الغير عضوية، فإن المركبات العضوية تذوب، وتغلى، و تتأصل، وتتحلل تحت درجة حرارة قدرها 300م5. وتميل المركبات العضوية المتعادلة لأن تكون درجة ذوبانها أقل فى الماء، وذلك بالمقارنة بعديد من الأملاح الغير عضوية، فيما عدا بعض المركبات مثل المركبات الأيونية العضوية والكحولات ذات الوزن الجزيئى المنخفض، الأحماض الكربوكسيلية حيث تتواجد رابطة هيدروجينية. وتميل المركبات العضوية للذوبان فى المذيبات العضوية والتى غالباً ما تكون مواد نقية مثل الإيثر أو الإيثانول أو المخاليط مثل المذيبات البارافينية مثل الإيثرات البترولية المختلفة، أو أنواع عديدة من المخاليط الأروماتية النقية التى يتم الحصول عليها من تقطير البترول بالفصل الفيزيائى أو بالتحويل الكيميائى. وتعتمد الذوبانية فى المذيبات المختلفة على نوع المذيب وعلى المجموعة الفعالة فى حالة وجودها. ومثل الأملاح الغير عضوية يمكن للمركبات العضوية أن تكون بللورات. الخواص الفريدة للكربون فى المركبات العضوية راجعة لأن تكافؤه لا يجب أن يؤخذ عادة من العناصر الأخرى، وعندما لا يتم، فإنه ينتج عن ذلك حالة تسمى إصطلاحاً بعدم التشبع. وفى هذه الحالة نتحدث عن الرابطة ثنائية أو ثلاثية بين ذرتى كربون. ويسمى التبادل الذى يحدث بين الرابطة الأحادية والرابطة

الثنائية فى السلسلة بترافق الروابط المزدوجة. بينما يمثل البناء الأروماتى حالة خاصة والتى يحدث الترافق فيها فى حلقة مقفولة. والبوليمر Polymer ويسمى أيضاً بالجزىء العملاق macromolecule كلمة لاتينية تتكون من مقطعين بولىpoly وتعنى متعدد، ومير merوتعنى الجزء، أى أنها تعنى متعدد الأجزاء. وجزيئة البوليمر جزيئة كبيرة يتراوح وزنها الجزيئى مابين 10000 000،000،10- وتتكون من جزيئات كيميائية صغيرة مرتبطة مع بعضها بروابط كيميائية، فقد تكون هذة الجزيئات مرتبطة مع بعضها بشكل خطى فيدعى البوليمر بالبوليمر الخطى linear polymer، أو المتفرع، أو المتشابك، كما هو موضح بالشكل التالى:



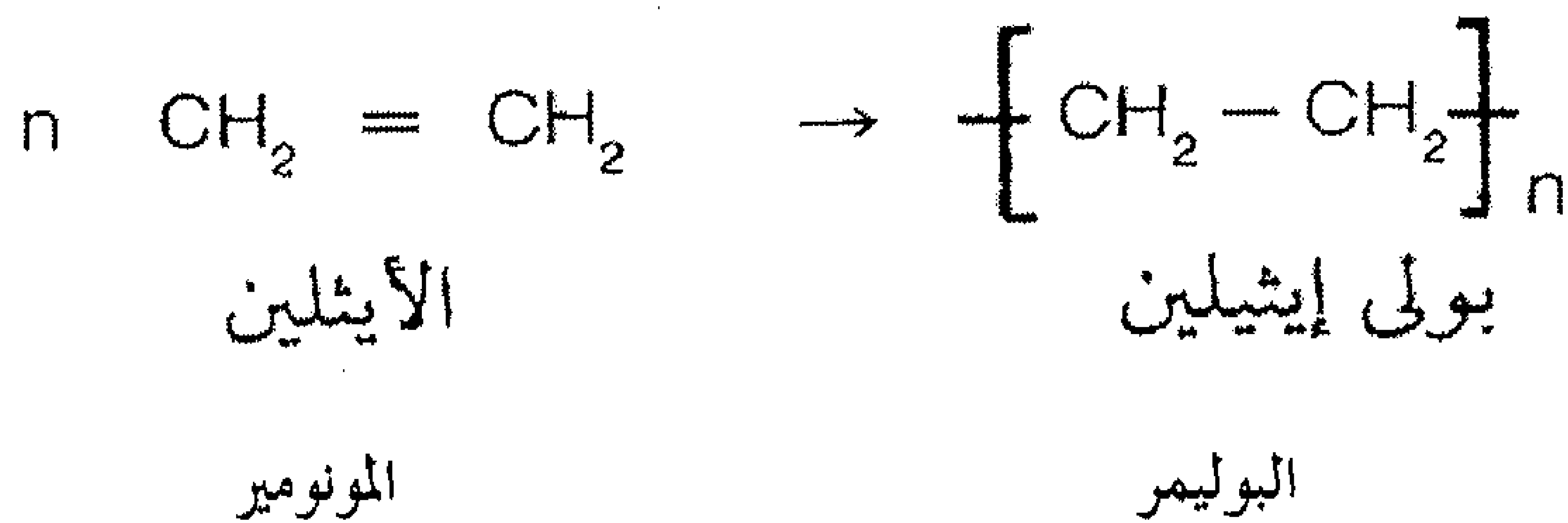
شكل رقم (8) مخطط يوضح أنواع مختلفة من السلاسل البوليمرية.

أ- بوليمر خطى. ب- بوليمر متفرع. ج - د- بوليمر متفرع هـ- بوليمر متشابك.



وأحياناً أخرى تكون الجزيئة متفرعة فيدعى بالبوليمر المتفرع polymer branched، وقد تكون الفروع فى سلسلة البوليمر ذات تركيب مشطى comb form، أو ذات تركيب سلمى ladder form،أو ذات شكل صليبى cruciform، وقد تختلف هذة التفرعات فى اطوالها، وقد تكون التفرعات متشابكة مع بعضها فيدعى بالبوليمر المتشابك.

2 - **المونومير:** تسمى الجزيئة البسيطة التى تبنى منها جزيئة البوليمر بالمونومير، وتسمى عملية ارتباط هذة الجزيئات البسيطة مع بعضها بعملية البلمرة. والمونومير مركب كيميائى بسيط منخفض الوزن الجزيئى يتميز بتركيب خاص يمكنة من التفاعل مع جزىء أخر من نفس نوعة، أو جزىء لمركب أخر وتحت الظروف المناسبة لتكوين سلسلة البوليمر.



3 - **الوحدة التركيبية المتكررة:** structural repeating unit

تتكون سلسلة جزىء البوليمر من وحدات تركيبية تسمى بالوحدات المتكررة، وهى تمثل الجزء التركيبى المتبقى من جزىء المونومير (أو المونوميرات) بعد تفاعلها لتكوين البوليمر، وتكون هذة الوحدات التركيبية مكافئة لجزيئة المونومير أو تنقصها ذرة أو مجموعة من الذرات.

4 - **درجة البلمرة::** Degree of Polymerization

يرمز لها بالرمز DP وهى تمثل عدد الوحدات التركيبية المتكررة فى سلسلة جزىء البوليمر ويعبر عنها بالعدد (n) وهى توضع فى أسفل نهاية القوس الذى يحتوى على الوحدة التركيبية المتكررة. وكلما ازدادت درجة البلمرة لأى بوليمر كلما دل ذلك على

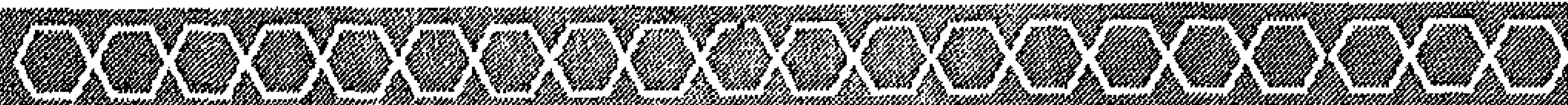
أن وزنة الجزيئى كبير. ويتم تحويل المونومير إلى لدائن فى عملية صناعية يتعرض فيها المونومير إلى درجة حرارة وضغط مناسبين وتحت تأثير مساعدات التفاعلcatalysts يحدث ترابط لعدد من الجزيئات الغير مشبعة لتكوين جزىء طويل يسمى البوليمر الخطى، وتسمى عملية تحويل المونومير إلى بوليمر بالبلمرة. وبزيادة طول الجزىء يمكن أن يتحول المونومير الغازى مثل الأيثيلين إلى سائل ومع استمرار التفاعل وزيادة طول الجزىء يتحول السائل إلى مادة جامدة. وتؤدى عملية البلمرة إلى زيادة درجة حرارة غليان السائل ودرجة انصهار الجامد.

أ- تفاعل البلمرة المتسلسل: chain polymerization

المادة الخام المستخدمة فى هذة الطريقة عبارة عن مونومير غير مشبع التكافؤ مثل الأيثيلين الذى يحتوى على تكافؤ مزدوج غير مشبع. يتم فتح التكافؤ الغير مشبع بإستخدام عامل مساعد يسمى البادىء، ومع تعريض الخام لدرجة حرارة وضغط مناسبين يتم تحويل كمية المونومير المستخدمة فى ثوان معدودة إلى جزىء طويل متعدد يسمى البوليمر.

ب- عملية البلمرة بالتدريج: step- Reaction polymers

يتم فى هذة الطريقة وصل نوعين مختلفين من المونوميرات فى مجموعات قصيرة، يلى ذلك تفاعل بلمرة ينتج عنة ناتج ثانوى منخفض الوزن الجزيئى مثل الماء. ويحتوى الجزىء المتعدد الناتج من تفاعل البلمرة أحياناً على روابط غير مشبعة يمكن ملئها بعملية إضافية تسمى الترابط العرضى (الصليبى) cross linking ينتج منها البوليمرات المترابطة عرضياً. ومثال للتفاعل بالتدريج تفاعل مونومير الهيكساميثيلين ديامين مع حامض الأديبيك لأنتاج البولى أميد المعروف بالنايلون 66 وينتج من التفاعل منتج ثانوى هو الماء. ومثال ثان للتفاعل بالتدريج هو تفاعل كحول الأيثيلين جليكول مع حامض الماليك لأنتاج البولى أستر الذى يحتوى جزيئة على مواقع غير مشبعة تسمح بفرصة عالية لحدوث التشابك العرضى. ويمكن التحكم فى طول الجزىء بواسطة مدة التفاعل. وتقسم البوليمرات إلى نوعين رئيسيين هما:



أ - **البوليمرات الخطية**:Linear polymers

يعرف هذا النوع من البوليمر باللدائن الحراريةthermoplastics وتتميز بأنها تتعجن بتسخينها ويمكن تشكيلها وإعادة تشكيلها مرات عديدة. وتتكون البوليمرات الخطية من جزيئات خطية طويلة، وينتج الترابط بين الذرات داخل الجزىء الواحد من إشتراك ذرتين فى بعض الألكترونات وهو مايسمى بالترابط المتكافىء covalent bond والذى يؤدى إلى خلق جزىء له كيان مستقل عن الجزيئات الخطية يجب أن تتمتع بنوع ما من قوى الترابط البينية الثانوية حتى يمكن تكوين جسم متكامل من البلاستيك. وتنقسم قوى الترابط الثانوية إلى المصادر التالية:

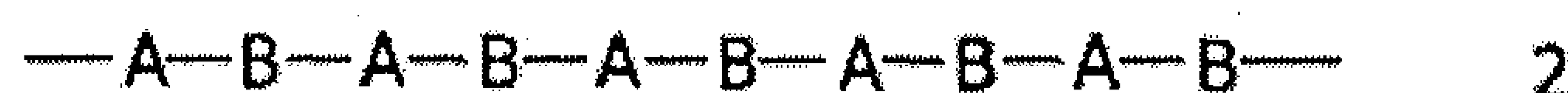
- تضافر الجزيئات الطويلة وقوى الأحتكاك الناتجة من ذلك.
- قوى فان ديرفال والتى تصل إلى 13-6 كيلوجول/جزىء.
- ظهور جزيئات قطبية بقطبين أحدهما سالب والثانى موجب نتيجة لفقد أو أكتساب الكترونات.

بنيان البوليمرات الخطية: تنقسم البوليمرات الخطية إلى النوعيات التالية:

1 - **بوليمرات متجانسة** Homopolymers: يحتوى هذا النوع على نوع واحد فقط من البوليمر.

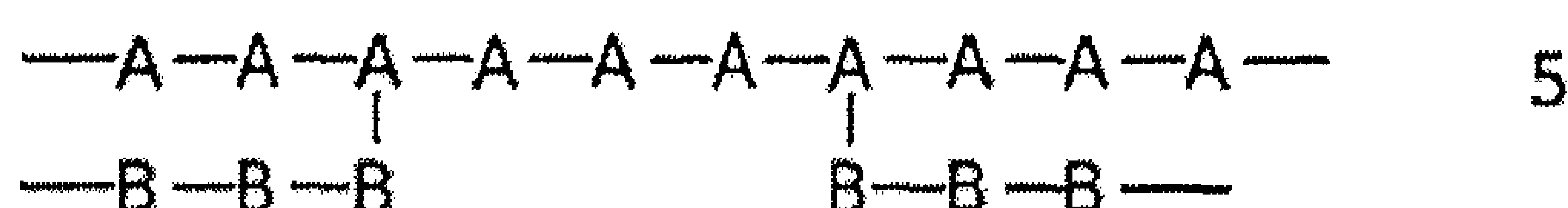
2 - **بوليمرات مركبة** copolymers: يحتوى هذا النوع على نوعين أو أكثر من البوليمرات يتم بلمرتها معاً بحيث يحدث بينها إتحاد كيميائى. أما طريقة ترتيب المونوميرات فى الكوبوليمرات فهى كالتالى:

1 

2 

3 

4 

5 

3 - **سبائك (خلطات) بوليمرية:** يحتوى هذا النوع على نوعين أو أكثر مخلوطين معاً (خلط فيزيائى) دون حدوث إتحاد كيميائى بينهما، بحيث أن جزيئات البوليمر الخطية تتميز بطولها المتمادى فإن ذلك يجعلها تكتسب كثيراً من الملامح الفراغية والتى تؤدى إلى أشكال مختلفة من البنيان، كما يكون للمزيج الناتج خواص ميكانيكية مرغوبة. وهذا النوع من البوليمرات مألوف فى حقل الألياف الصناعية وغالباً ماتصنع الأنسجة من خليط بوليمرى مختلف، على سبيل المثال، خلطات القطن والبولى أستر أو الصوف والأكريليك أو النايلون والقطن وغيرها، وكذلك البولى ستيرين القابل للتمدد الذى يعتبر مزيج من البولى ستيرين والبولى بيوتادايين.

بنيان السبائك المتجانسة: أ- البنيان العشوائى (الزجاجى):

من أمثلة هذا البنيان بوليمر البولى إيثيلين والذى يعتبر من أبسط الجزيئات المتسلسلة. ولاتتواجد هذة الجزيئات فى الواقع فى خط مستقيم، ولكن محور الجزىء الذى يتكون من ذرات كربون مترابطة أحادياً تلتف تدريجياً وتسمح بحدوث دوران خول محور الجزىء على شكل منحنى مبروم. وتتواجد هذة الجزيئات فى الواقع كخطوط متداخلة ومتعاقدة مثل المكرونة الأسباجيتى، وهذا الشكل من الجزيئات لايمكن أن يكون بنيان منتظم وعلية يسمى البنيان العشوائى.

ب- البنيان المرتب ordered structure: تتواجد البوليمرات المرتبة إما فى شكل خطى بسيط أو شكل خطى متفرع وتسمى أيضاً الجزيئات المرتبة.

ب – 1 – **بوليمرات خطية بسيطة:** مثال لهذا الشكل الخطى البسيط البولى إيثيلين عالى الكثافة، وهو فى حال تعرضة لقوى شد تستقيم جزيئاتة. ومن أمثلة البوليمرات الأخرى الخطية البسيطة والتى لاتوجد لها تفرعات: البولى إيثيلين منخفض الكثافة، أو البولى إيثيلين الخطى منخفض الكثافة، والبولى تترافلوروإيثلين.

ب - 2 - **بوليمرات متفرعة:** يمكن فى البوليمرات المتفرعة إحلال بعض ذرات الهيدروجين بذرات عناصر أخرى مثل الكلور أو الفلور، والتى تساعد على الأقلال من قابلية أحتراق البوليمر، أو يمكن إحلال ذرات الهيدروجين بجزيئات راديكالية. وتنقسم البوليمرات المتفرعة إلى عدة أنواع طبقاً لتوزيع التفرعات:

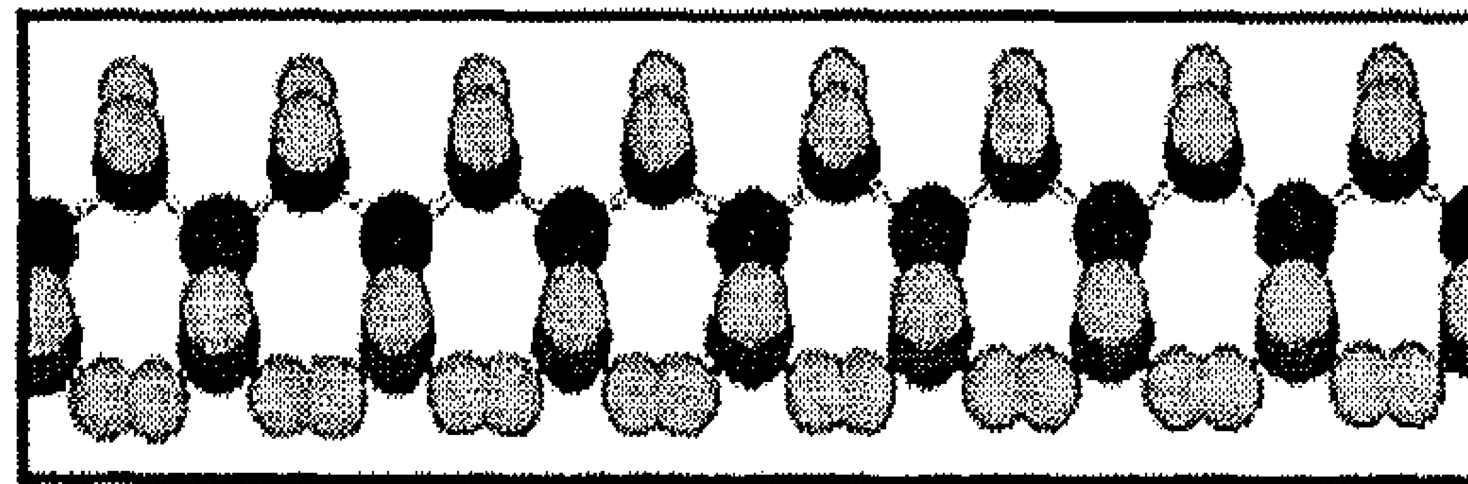
تفريع عشوائى Atactic- ترتيب أحادى الجانبisotactic- تفريع تبادلى على الجانبينsyndiotactic. وتتمتع هذة البوليمرات المتفرعة بكثافة أعلى ودرجة أنصهار أعلى من البوليمرات البسيطة الخطية وذلك طبقاً للترتيب الأتى:

أتاكتيك < ايزوتاكتيك < سينديوتاكتيك.

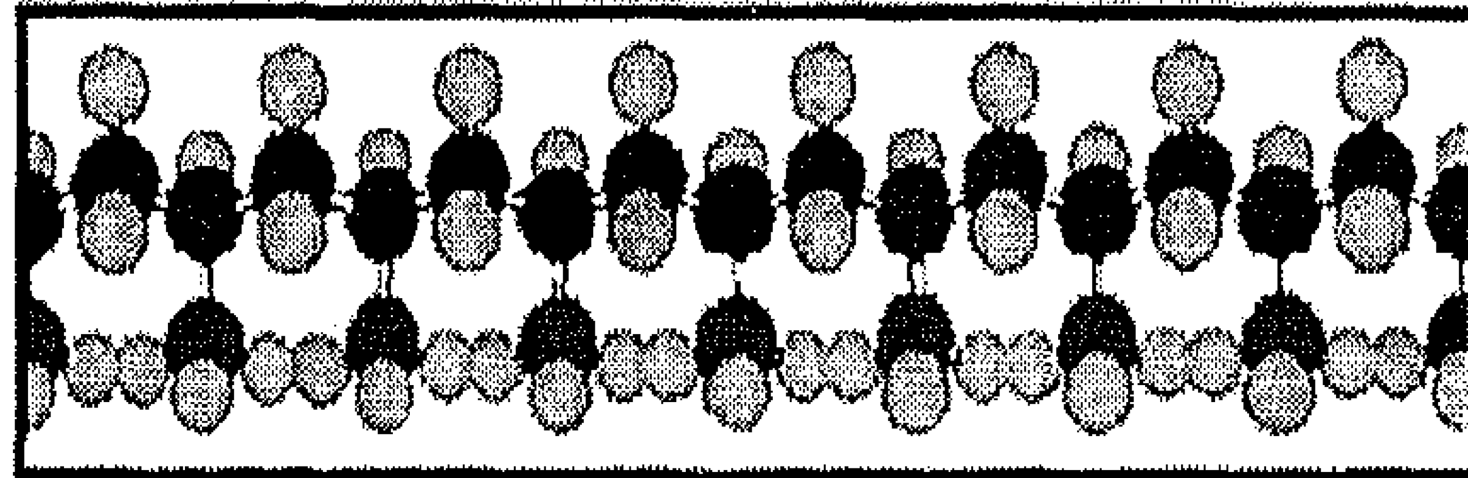
ب - 2 - 1 - **بوليمرات أتاكتيك:** فى هذا النوع تتصل الجزيئات الفرعية بالجزىء الرئيسى بترتيب عشوائى، وعلى هذا تكون السلاسل غير مرتبطة مع بعضها البعض بطريقة جيدة وتصبح القوى بين الجزيئات ضعيفة. وهذا يؤدى لكثافة أقل وقوة شد ضعيفة، ولكنه يعطى درجة عالية من المرونة.

ب- 2 - 1 - 2 -**بوليمرات مرتبة أحادياً(ايزوتاكتيك):** فى هذة المجموعة يتحد الجزىء الرئيسى بمجموعات فرعية على جانب واحد من الجزىء، ومثال لذلك البولى بروبيلين والذى يحتوى على وصلات فرعية بجزىء CH_3 فى مواقع محددة على جانب واحد من الجزىء.

Part of an isotactic polypropylene chain seen from the side

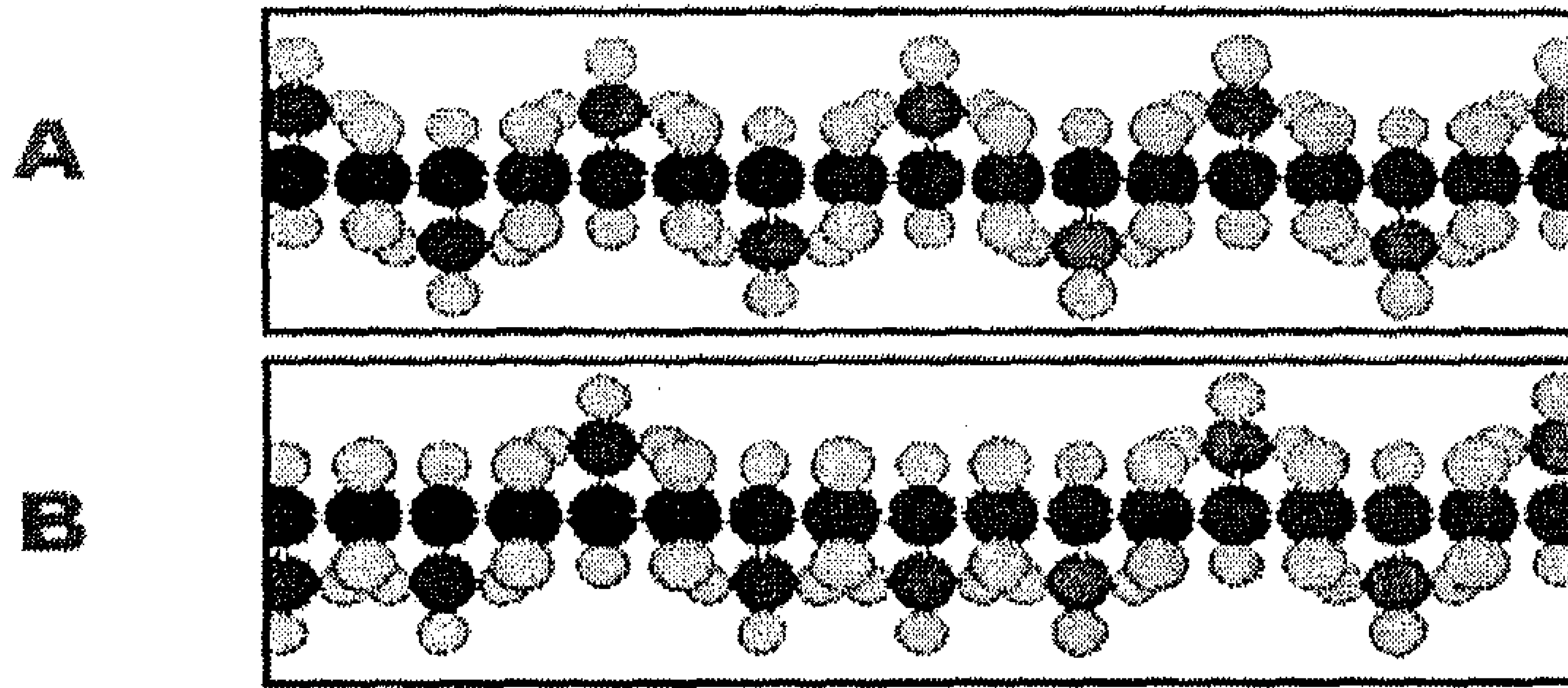


The same chain seen more from the top



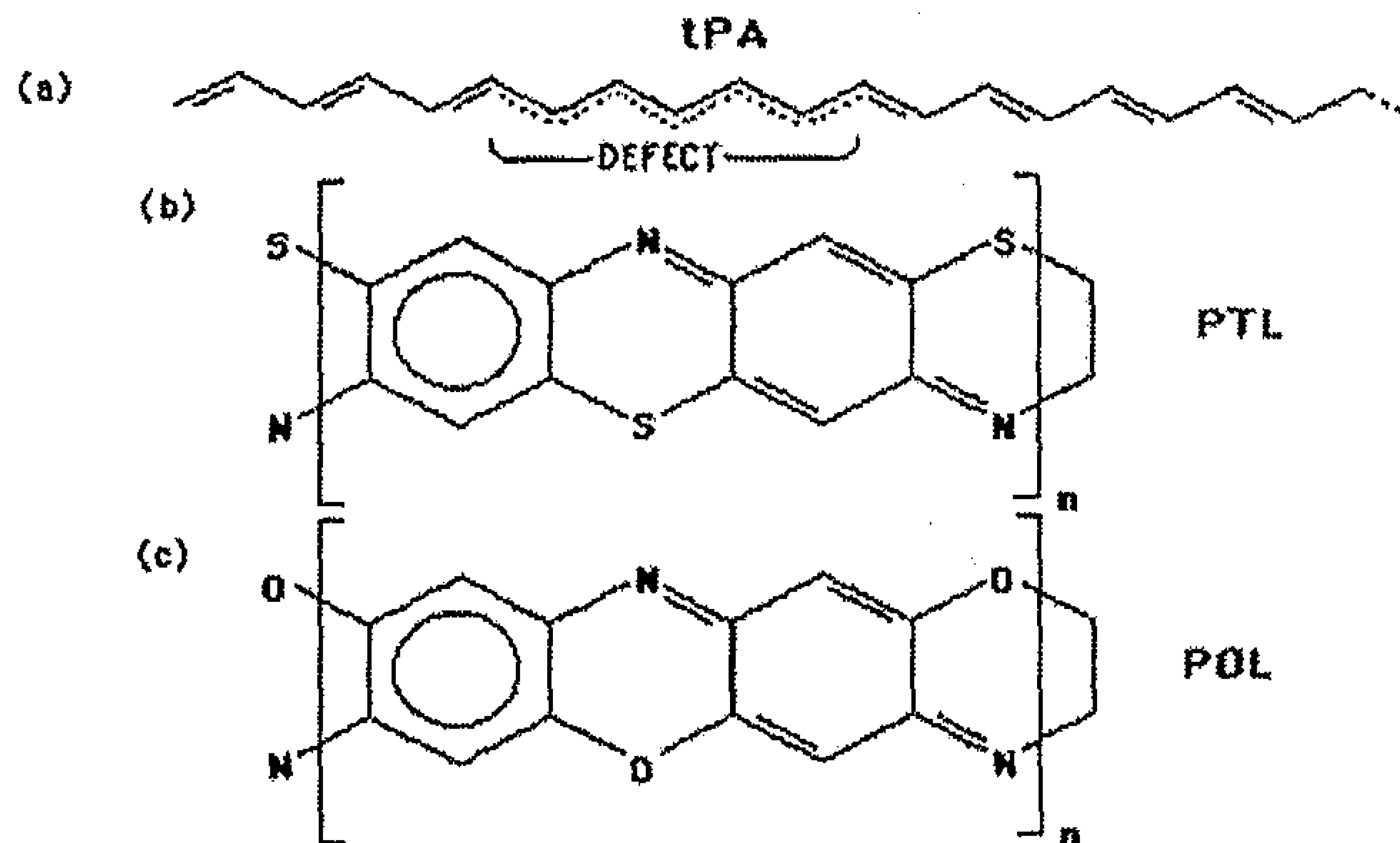
شكل (9)

ب - 2 - 3 - بوليمرات مرتبة تبادلية(سينديوتاكتيك): المجموعات يمكن أن تتوزع أيضاً بطريقة سينداديوتاكتيك syndiotactic والتى تكون فيها المجموعات موزعة بطريقة عكسية ولكن بإنتظام. ونظرا لأن هذا يعتبر نوع من الإنتظامية، فإن السلاسل السينديوتاكتيك يمكن أن تنظم نفسها بالقرب من بعضها البعض، ولكن بالطبع ليس بالدرجة التى تحدث فى السلاسل الأيزوتاكتيك. البوليمرات السينداديوتاكتيك يكون لها مقاومة عالية للضغط وأكثر من البوليمرات الأيزوتاكتيك لأن لها مرونة أعلى ناتجة من ضعف القوى بين الجزيئات.



شكل (10)

ج- البنيان السلمى Ladderpolymers: يوجد هذا النوع من الجزيئات فى البوليمرات الأروماتية مثل البنزين حيث يهيء وجود المحور الثانى تكون ترتيب سلمى. ونظراً لأن تحلل هذة البوليمرات إلى بوليمرات أبسط يتطلب فك الأرتباط الثنائى فإن هذا النوع يتمتع بمقاومة حرارية عالية.



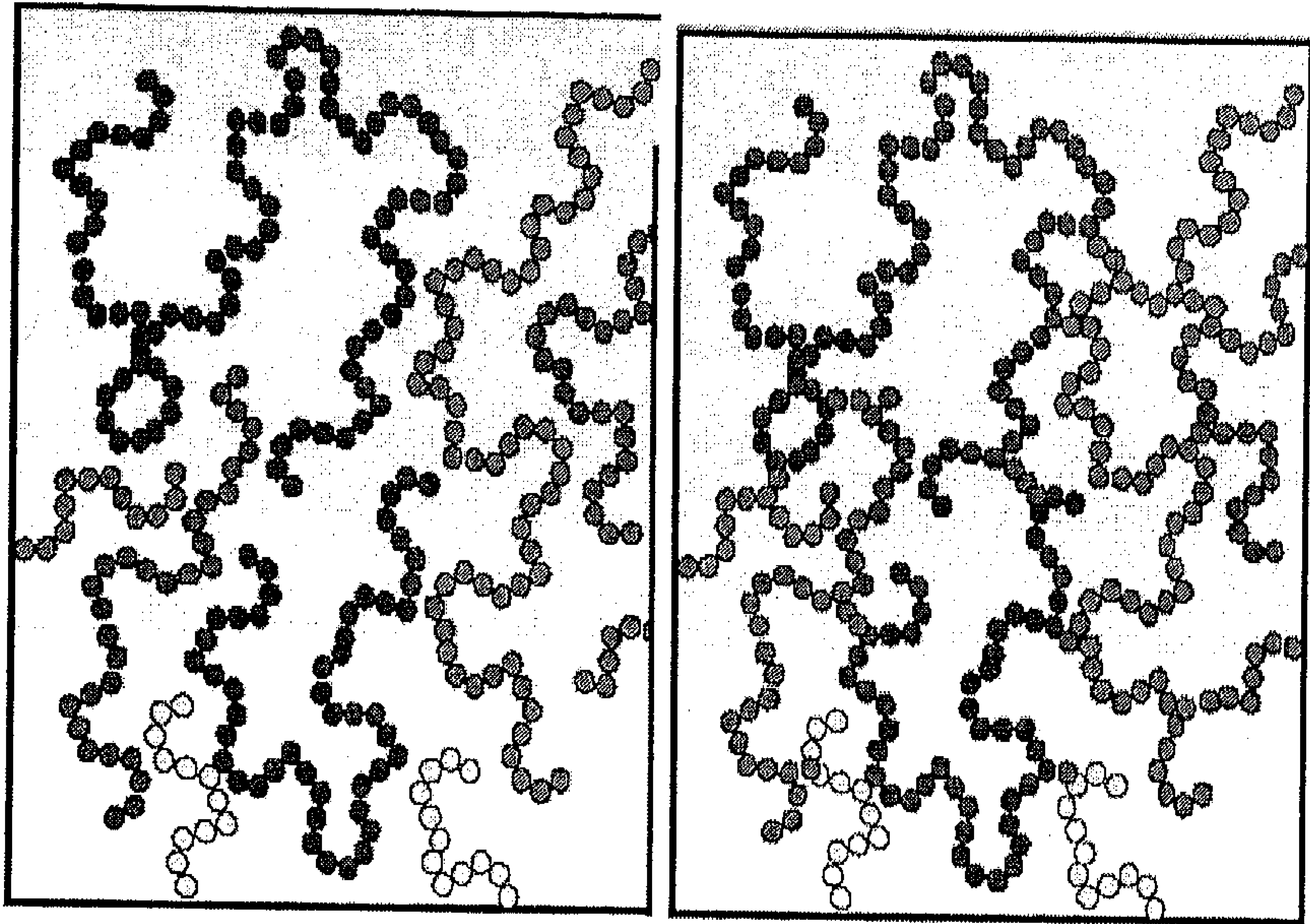
بوليمر بولى فينوثيازين polyphenothiazine بترتيب سلمى

1 - 2 - **البوليمرات المشتركة** copolymers : يتم تصنيع هذا النوع من اللدائن ببلمرة نوعين مختلفين أو أكثر من البوليمرات لتكوين بوليمر مركب. تمتاز الكوبوليمرات بخواص تطبيقية هامة حيث يمكن بواسطة البلمرة المشتركة تحسين العديد من خواص البوليمرات وإدخال الكثير من الخواص الجديدة فى البوليمر المشترك.

البوليمرات المركبة composite polymers : هى المواد البوليمرية التى تتكون من نوعين من المكونات أو أكثر، وتكون عادة متضمنة طورين أو أكثر أى أنها غير متجانسةheterogenous. وتتكون البوليمرات المركبة من إضافة بعض المكونات الأخرى إلى البوليمر المتجانس بغرض تغيير بعض خواصة وادخال خواص جديدة على البوليمر منها: زيادة صلادة stiffness البوليمر وقوتة وثبات أبعادة - زيادة قوة البوليمر لمقاومة الصدمات - زيادة التضاؤل الميكانيكى للبوليمر- تقليل نفاذية البوليمر للغازات والسوائل - تغير بعض الصفات الكهربية للبوليمر - خفض تكلفة البوليمر. إن هذا لايعنى أن جميع هذة المزايا يمكن إدخالها إلى بوليمر واحد بإضافة مكونات معينة، إلا أنها تعتمد على طبيعة البوليمر، ونوع المادة المضافة إلى البوليمر، لأن إضافة بعض المكونات إلى البوليمر تصاحبة بعض الصعوبات والمشاكل التصنيعية، وتغير بعض الصفات الفيزيائية للبوليمر، وعلية يجب أن توازن الصفات المرغوبة الناتجة مع التغيرات غير المرغوبة والصعوبات التى ترافق عملية التصنيع. وصفات البوليمر المركبة تحددها صفات المكونات المضافة إلى البوليمر كحالتها الفيزيائية وطبيعة دقائقها وطبيعة التداخل بين البوليمر والمواد المضافة.

- **البوليمرات المتشابكة عرضياً :** Crosslinking polymers

يحدث فى هذا النوع من البوليمرات تفاعل أثناء التسخين يؤدى إلى تشابك جزيئاتة عرضياً مما يمنع انفصالها من بعضها البعض عند محاولة تشكيلها ولذلك تسمى هذة البوليمرات باللدائن المتصلبة حرارياً، ولايمكن إعادة تشكيل هذا النوع.



شكل (11) أشكال الترابط المتشابك العرضى.

الخواص الفيزيائية للبوليمرات:

تتضمن الخواص الفيزيائية للبوليمرات درجة البلمرة وتوزيع الكتلة المولية.

التفرع:فيما عدا عملية تطور سلاسل البوليمر، يمكن أن يحدث تفرع. فى بلمرة الراديكالات، يحدث هذا عندما تلتف سلسلة للخلف وترتبط مع جزء سابق منها. وعندما تتكسر هذه الإلتفافة، تترك أجزاء صغيرة كالبراعم فى سلسلة الكربون الرئيسية. ويلاحظ أن السلاسل المتفرعة لا يمكن أن تصطف فى شكل متقارب من بعضها مثل السلاسل الغير متفرعة، وهذا يؤدى لقلة التلامس بين الذرات فى مختلف السلاسل المختلفة، مما يقلل فرص حدوث ثنائيات الأقطاب الدائمة، أو التى يمكن أن يحدث لها حث. كما أنه يوجد أجزاء من السلاسل ذات كثافة قليلة. والدليل على ذلك إنخفاض درجات الذوبان وضعف قوة الشد للبوليمر الناتج، لأن القوى بين الجزيئات تكون ضعيفة ويمكن كسرها بسهولة.

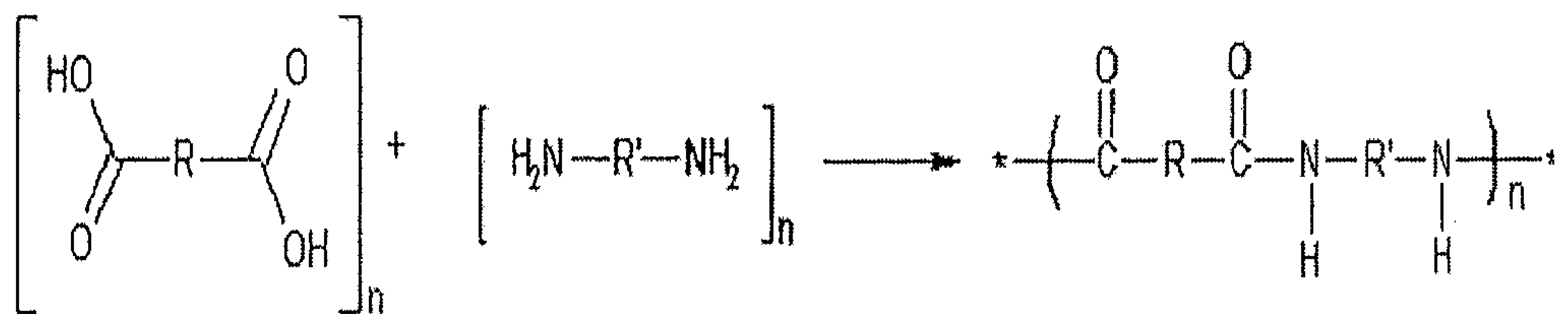
- **الوزن الجزيئى** : إن مركبات الجزيئات الضخمة لا توجد إلا فى حالتين سائلة وصلبة لأن ضغط أبخرة المركبات ينقص بزيادة الوزن الجزيئى وقد يهبط هذا الضغط إلى الصفر قبل أن يصل الجزىء الضخم إلى قيمته المميزة.

الخواص الكيميائية للبوليمرات: تلعب قوى التجاذب بين سلاسل البوليمر دوراً كبيراً فى تحديد خواص البوليمر. لأن سلاسل البوليمر طويلة للغاية، فإن قوى التجاذب بين الجزيئات تكون أكبر من القوى بين الجزيئات العادية. كما أن السلاسل الطويلة تكون غير متبللرة (طريقة توجيهها عشوائية). ويمكن تصور شكل البوليمرات كما لو كانت خيوط مكرونة سباجيتتى طويلة وكثيرة ومتشابكة، وكلما زاد التشابك، كلما زادت صعوبة فصل أحد خيوطها. وهذة القوى بين الجزيئات تؤدى إلى قوى شد عالية، كما ترفع من درجة حرارة الذوبان. ويتم تحديد القوى بين الجزيئية بالقطبية الثنائية بين وحدات المونومير. البوليمرات التى تحتوى على مجموعات الأميد يمكن أن تكون روابط هيدروجينية مع السلاسل المجاورة، ذرات الهيدروجين الموجبة فى مجموعات N–H فى أحد السلاسل تنجذب بشدة إلى ذرات الأكسجين فى مجموعات C=O الموجودة فى سلسلة أخرى. وهذه الروابط الهيدروجينية تؤدى إلى : مثلا، زيادة قوة الشد ودرجة الذوبان للكيفلر. البولى إسترات يوجد بينها ترابط ثنائى القطب– ثنائى القطب بين ذرات الأكسجين فى مجموعات C=O وذرات الهيدروجين فى مجموعات H–C. الترابط ثنائى القطب ليس بقوة الرابطة الهيدروجينية، ولذا فإن درجة حرارة الذوبان وقوة الشد للبولى إثيلين تكون أقل من الكيفلر، ولكن البولى إسترات يكون لها مرونة أعلى. البولي إثيلين بصفة عامة ليس له ثنائية قطبية دائمة. قوى التجاذب بين سلاسل البولى إثيلين تنتج من قوى فان دير فال الضعيفة. كما لو كانت الجزيئات محاطة بسحابة من الإلكترونات السالبة. وعند إقتراب سلسلتين من البوليمر من بعضهما البعض، تقوم السحابة الإلكترونية فى كل منهما بدفع الأخرى. وهذا يؤدى لتقليل الكثافة الإلكترونية على جانب واحد من سلسلة البوليمر، مما يؤدى لتكون شحنة موجبة صغيرة على هذا الجانب. وهذه الشحنة كافية لجذب سلسلة البوليمر الأخرى. قوى فان دير فال ضعيفة للغاية، ولذلك، يذوب البولى إثيلين فى درجات حرارة منخفضة.

– **الحالة الفيزيائية للبوليمرات:** يمكن تصنيف البوليمرات من حيث حالتها الفيزيائية إلى متبلورة وغير متبلورة وهناك نوع ثالث بينهما هي البوليمرات شبه المتبلورة ونعني

بالتبلور في البوليمرات تكوين تراكيب منتظمة، ونادراً ما تتكون بلورا ت منفردة ذات أشكال هندسية ثابتة، كما في المركبات العضوية البسيطة واللاعضوية. أما البوليمرات غير المتبلورة (الزجاجية) فتكون سلاسل الجزيئات البوليمريه منتشرة بشكل غير منتظم. وتعد هذه الأنظمة سوائل من الناحية الفيزيائية وتسمى بالسوائل المتجمدة. وكما الحال فى الزجاج الاعتيادى فالتعريف الفيزيائى للمادة الصلبة الحقيقية هى التى تكون متبلورة، أما غير المتبلورة تكون عادة شفافة كالزجاج وذات مرونة أكثر نسبياً من المتبلورة. وتكون المناطق المتبلورة فى البوليمر منتظمة، أما باقى السلاسل البوليمرية فتبقى موزعة بشكل اعتباطي وتكون فى الحالة الزجاجية، والنسبة بين المناطق المنتظمة المتبلورة وغير المنتظمة (الزجاجية) تسمى درجة التبلور. وتعتمد درجة التبلور على عدة عوامل منها طبيعة المجاميع الفعالة (المستبدلة) الموجودة على السلسلة البوليمرية وحجمها ومدى قطبيتها ودرجة تفرع السلاسل والإنتظام الفراغى لها. وكلما قلت درجة التفرع وكانت السلاسل متجانسة ومنتظمة كلما زادت القدرة على التبلور والعكس بسبب ازدياد القوى البينية للجزيئات.

تكوين البوليمرات: البلمرة الإسهامية:



البلمرة الأسهامية هى بلمرة بنوعين أو أكثر من المونوميرات. ومثال لذلك مونوميرات الأحماض الأمينية التى تتكون منها البروتينات. البلمرة الأسهامية لمونوميرات مختلفة ينتج عنها بوليمرات بخواص مختلفة. فمثلا، البلمرة الأسهامية للإثين بكميات قليلة من الهيكسين hex-1-ene هى طريقة لإنتاج بولى إثيلين خطى منخفض الكثافة (Linear Low Density Polyethylene LLDPE) تفرعات C4 التى تنتج من الهيكسين تقلل

الكثافة وتمنع تكون مناطق متبلرة فى البوليمر كما يحدث فى البولى إثيلين عالى الكثافة (HDPE). وهذا يعنى أن (LLDPE) يمكن أن يتحمل قوى الشد وتبقى مرنة. ويوجد نوع معين من البلمرة الأسهامية تسمى البلمرة المرحلية، أو البلمرة التكاثفية. وفى هذا النوع بالتحديد يتم إطلاق جزىء صغير خلال البلمرة.

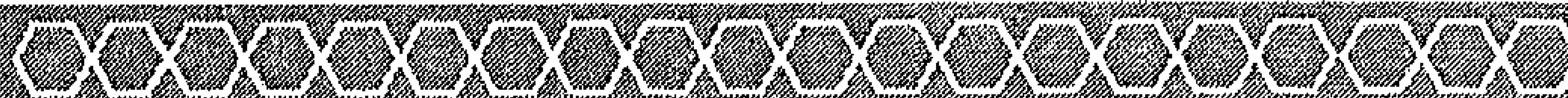
خواص البوليمر:يوجد عديد من التقنيات العملية التى تستخدم لتحديد خواص البوليمر. مثل، تشتت الزاوية الكبير للأشعة السينية (wide angle X-ray scattering)، تشتت الزاوية الصغير للأشعة السينية (small angle X-ray scattering)، تشتت النيترون بزاوية صغيرة (small angle neutron scattering)، ويتم إستخدامهم لتحديد التركيب البللورى للبوليمر. تفريق لونى بعبور الهلام (Gel permeation chromatography) يستخدم لتحديد عدد متوسط الوزن الجزيئى، وزن متوسط الوزن الجزيئى تشتت متعدد إف تى أى أر (polydispersity. FTIR) يستخدم لتحديد التركيب. الخواص الحرارية مثل درجة الإنتقال الزجاجيةيمكن تحديدها عن طريق مسعر المسح التباينى differential scanning calorimetry، وتحليلات الديناميكية الآلية dynamic mechanical analysis. الإنحلال الحرارى متبوعاً بتحليل المكونات الصغيرة يعتبر تقنية أخرى لتحديد التركيب المحتمل للبوليمر.

جدول رقم (3)

تركيب بعض البوليمرات الهامة صناعياً والمونوميرات المكونة لها.

بوليمرات الاضافة	الوحدة التركيبية	تركيب المونومير
بولى ايثيلين	- CH2 - CH2 -	CH2-CH2
بولى بروبيلين	$-CH_2-CH(CH_3)-$	$CH_2=C(CH_3)(H)$

بوليمرات الاضافة	الوحدة التركيبية	تركيب المونومير
بولى كلوريد الفينيل	$-CH_2-CH(Cl)-$	$CH_2=CH(Cl)$
بولى كلوريد الفينيليدين	$-CH_2-C(Cl)_2-$	$-CH_2-CH(C_6H_5)-$
بولى ستيرين	$CH_2=CH(C_6H_5)$	$CH_2=CH(C_6H_5)$
بولى بيوتادايين	-CH2-CH=CH-CH2-	CH2=CH-CH=CH2
بولى ايزوبيوتيلين	$-CH_2-C(CH_3)_2-$	$CH_2=C(CH_3)_2$
بولى ايزوبرين	$-CH_2-CH=C(CH_3)-CH_2-$	$CH_2=CH-C(CH_3)=CH_2$
بولى كلوروبرين	$-CH_2-CH=C(Cl)-CH_2-$	$CH_2=CH-C(Cl)=CH_2$
بولى اكريلونيتريل	$-CH_2-CH(CN)-$	$CH_2=CH(CN)$



تركيب المونومير	الوحدة التركيبية	بوليمرات الاضافة
$CH_2 = C(CH_3)(COOCH_3)$	$— CH_2 — C(CH_3)(COOCH_3) —$	بولى ميثيل ميثا أكريلات
CF2- CF2	- CF2- CF2-	بولى تترا فلورو ايثيلين

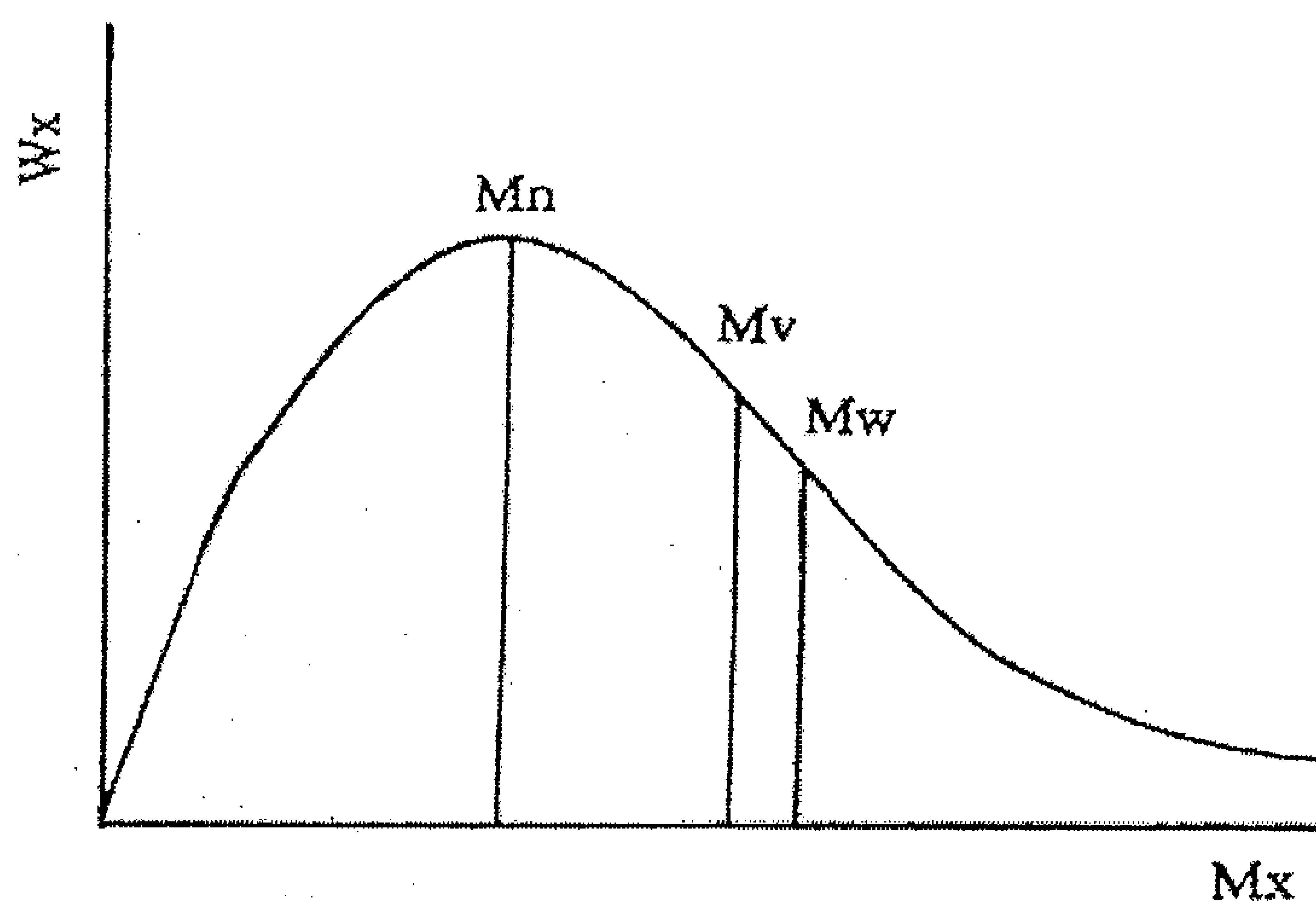
جدول رقم (4)

تركيب بعض بوليمرات التكثيف المهمة صناعياً والمونوميرات المكونة لها

تركيب المونومير	الوحدة التركيبية	بوليمرات التكثيف
HCHO + (فينول: OH على حلقة البنزين)	—CH2— (حلقة بنزين بها OH) —CH2— ، CH2	راتنجات الفينول فورمالدهيد
$HCHO + NH_2 — C(=O) — NH_2$	$(CH_2)(CH_2)N — C(=O) — N(CH_2)(CH_2)$	راتنجات اليوريا فورمالدهيد
(حلقة: C=O، N) H	$— (CH_2)_5 — N(H) — C(=O) —$	نايلون6-
NH2(CH2)6- NH2+HOOC(CH2)4-COOH	$— N(H) — (CH_2)_6 — N\ C(=O) — (CH_2)_4 — C(=O) —$	نايلون 66-
NH2 — C (حلقة ترايازين: N, C, N, C, N) NH2 ، NH2 + HCHO	—CH2 , N—C (حلقة ترايازين) C—N—CH2 , —CH2—N—CH2—	ميلامين فورمالدهيد

بوليمرات التكثيف	الوحدة التركيبية	تركيب المونومير
راتنجات الأيبوكسى	CH_3, —O—, C, —O—, CH_3	CH_3, HO—, C, —OH, CH_3
بولى تيرفيثالات الأيثيلين	$-(OCH_2CH_2OOC-$ —CO$)-$	HOCO — — COOH $HO-CH_2CH_2OH$
بولى سلوكسانات	CH_3, — Si — O —, CH_3	SI(CH3)2CL2+H2O
بولى يوريثانات	H, O = C = N (— —$NCOOCH_2CH_2$—O), CH_3	H, O = C = N (— —$NCOOCH_2CH_2$—O), CH_3
بولى كربونات	CH_3, O, C, —O—C—O—, CH_3	CH_3, HO —, C, —OH, CH_3 + $COCl_2$
بولى اوكسيد الفينيلين	CH_3, — —O—, CH_3	OH, CH_3, CH_3
بولى سلفون	CH_3, HO—, C, —OH, CH_3	O, S, —O—, O
خلات السليولوز	CH_2OCOCH_3, $OCOCH_3$, —O—, O, —O—, O, —O—, $OCOCH_3$, CH_2OCOCH_3	سليولوز
نترات السليولوز	CH_2ONO_2, ONO_2, —O—, O, —O—, O, —O—, ONO_2, CH_2ONO_2	سليولوز

وتختلف السلاسل البوليمرية فى أطوالها وعدد الوحدات التركيبية فيها. ويعتمد طول هذة السلاسل على اعتبارات إحصائية فنجد فى نفس البوليمر سلاسل طويلة جداً عالية الوزن الجزيئى وسلاسل أخرى قصيرة منخفضة الوزن الجزيئى، وتتدرج بين هذين الحدين السلاسل الأخرى. ويعبر عن الوزن الجزيئى للبوليمرات بأخذ معدل للأوزان الجزيئية لجميع السلاسل. كما نجد هناك تعابير مختلفة للوزن الجزيئى للبوليمرات معتمدة على الطرق المستخدمة فى تعيين الوزن الجزيئ. وتعتمد الطرق المستخدمة فى قياسة على قياس عدد الجزيئات.



شكل رقم (12) منحنى توزيع الوزن الجزيئى لنموذج من البوليمر.

فهناك مايعبر عن معدل عدد الجزيئات يسمى بالمعدل العددى للوزن الجزيئى number average molecular weight ويرمز لة بالرمز (M_n). وتعتمد الطرق المستخدمة فى قياسة على قياس عدد الجزيئات. وهناك مايعبر عن معدل وزن الجزيئات وكتلتها ويسمى بالمعدل الوزنى الجزيئى weight average molecular weight ويرمز لة بالرمز(Mw) وهناك مايعبر عن لزوجة محلول البوليمر ويسمى بالمعدل اللزوجى للوزن الجزيئى viscosity average molecular weight ويرمز لة بالرمز (M_V). ويمثل المعدل العددى للوزن الجزيئى (M_n) المعدل الوسطى أو الحسابى للوزن

الجزيئى، أما بالنسبة للطرق المستخدمة فى قياس Mw فتعتمد على كتلة الجزيئات كما هو الحال مع الطرق المعتمدة على التشتيت. ويكون المعدل الوزنى Mw عادة أكبر أو مساو للمعدل العددى ويعتمد ذلك على توزيع الوزن الجزيئى للبوليمر molecular weight distribution ويستدل على توزيع الوزن الجزيئى عادة من النسبة:

توزيع الوزن الجزيئى للبوليمر =: $Mw \div M_n$ وهى تسمى نسبة توزيع الوزن الجزيئىmolecular weight distribution وتتراوح هذة النسبة مابين 1،5 – 50.

وللوزن الجزيئى للبوليمر ونسبة انتشارة تأثير كبير على خواص البوليمر الفيزيائية والميكانيكية.

تصنيف البوليمرات :

البلاستيك: البلاستيك مواد يمكن تشكيلها بسهولة. أصلها مركبات كيميائية يتم الحصول عليها من النفط. يتركب البلاستيك من مركبات ذات سلاسل طويلة تسمى بالبوليمرات، وهى مرتبة بنسق معين، وهذا الترتيب يعطى البلاستيك مزايا متعددة. والبلاستيك الصلب يستبدل المعادن فى كثير من الأدوات، أما البلاستيك الطرى فيدخل فى صناعة الخيوط والجلود وحتى الفراء.

البلاستيك من المكونات الطبيعية: فى عام 1862م صنع الكيميائى ألكسندر باركز أول شكل للبلاستيك من مادة نترات السيلولوز، ثم طور هذا الشكل على يد الأمريكى جون وبسلى، الذى سماها السليولويد(الباغة) فيما بعد. ومع أن السليولويد كان هشاً ويتغير لونه عند التعرض للضوء الشديد، إلا أنة استعمل فى صناعة كرات البلياردو والأمشاط والأسنان الصناعية والأفلام الفوتوغرافية.

البلاستيك من مكونات كيميائية: أول شكل كيميائى للبلاستيك صنع عام 1909م وكان يسمى بالباكلايت. وحضرت أنواع أخرى مثل البولى إستر، وPVC اللذان يتمتعان بخفة الوزن والمرونة ويتحملان الرطوبة والحرارة الشديدة.

المضافات للبولي أثيلين: إن عمليات انتاج البولي اثيلين بنوعيه عالي ومنخفض الكثافة تمر في سلسلة من تفاعلات جزيئات الاثيلين وبطريقة تكوين الجذور الحرة، في وجود عامل مساعد له القابلية على تنشيط جزيئة الاثيلين وجعلها مستعدة للأرتباط بجزيئة ايثيلين أخرى initiation reaction، وتستمر هذه التفاعـــلات عبر مرحلة النمو propagation، وينتهي التفاعل بمرحلة تسمى الأنتهاء terminationو حبيبات البولي اثيلين المنتجة من هذه الخطوات لا تصلح لاستخدامها في العمليات التصنيعية المختلفة قبل أن تجري عليها تحسينات لمواصفاتها من خلال إضافة مواد محسنة تدعى المضافات.

المواصفات العامة للمضافات: على الرغم من تمتع البوليمرات بكثير من الخواص الفيزيائية والكيميائية والميكانيكية التي تميزها عن المواد الأخرى المستخدمة في الصناعة، إلا أنة يمكن الحصول على تعديلات كثيرة ومؤثرة على هذة الخواص بإضافة بعض المواد إلى البوليمر. وتنقسم هذة المواد إلى نوعين رئيسيين هما:

أ- **الأضافات:** وهي المواد التي تدخل في التركيب الذري للجزيء أثناء تفاعل البلمرة.

ب- **مواد الملىء:** لاتدخل مواد الملىء في بنيان الجزيء ولكنها تشكل طوراً ثانوياً مستقلاً. ويشترط عند استعمال الأضافات تمتعها بالجوانب التالية:

يجب أن تتمتع المواد المراد اضافتها إلى البولي اثيلين بمواصفات مهمة لتكون صالحة للأستعمال، ومن أهم تلك المواصفات :

1. أن تكون المادة المضافة لها القابلية على التجانس مع البوليمر ولا تنفصل عنه أثناء عمليات التصنيع أو أثناء استخدامه بعد التصنيع، ولا تتلف أثناء عمليات التصنيع أي تكون عالية الثبات.
2. أن تكون المادة المضافة ذات جدوى اقتصادية ايجابية ومتوفرة بسهولة وبثمن معقول لتحقيق النفع الذي من أجله تم انتاج البولي اثيلين.
3. أن تكون غير سامة وخاصة عندما يستعمل البولي أثيلين في تصنيع عبوات الأدوية والعبوات التي تحفظ فيها المواد الغذائية.

4. ألا تكون ذات رائحة مزعجة وغير مقبولة تتنافى مع الغرض الذى من أجله سيتم تصنيع المادة المنتجة

5. أن تكون عديمة اللون ما عدا الصبغات Pigments.

6. مراعاة تركيز المادة المضافة بحيث لايكون عالياً فيؤثر سلباً على الخواص الميكانيكية للبوليمر، ولا قليلاً الى الحد الذى يجعلها لا تؤدى الغرض الذى أضيفت من أجله.

أنواع المواد المضافة: تصنف المضافات حسب الغرض الذى أضيفت من أجله كما يلى:

1 - **المالئات** Fillers : تضاف هذه المواد لتحسين الصفات الميكانيكية للمنتج ومن الأمثلـــة عليها كربونات الكالسيوم ؛ والألياف الزجاجية ؛ واللجنين. وتضاف المواد المالئة لمعظم مواد البلاستيك المستقرة بالحرارة، وإن كان البعض منها يستخدم مع البلاستيك الحرارى. وهى تضاف بحد أقصى قدرة 25% للبلاستيك الحرارى فيما عدا عديد كلوريد الفينيل، وقد تضاف هذة المركبات لخفض التكلفة بخفض كمية الراتنج الغالى الثمن، أو لتحسين خصائص معينة مثل مقاومة الضغط، أو مقاومة الصدمات، وتعتبر ضرورية للغاية فى مركبات البلاستيك المستقر بالحرارة من أجل خفض نسبة الأنكماش فى القالب. ويتم إختيار نوع المادة المالئة تبعاً لخصائصها الفيزيائية ذات الصلة بالراتنج وتكلفتة. ويجب أن تكون المادة المالئة منخفضة الأمتصاص للرطوبة، ولايجب أن تؤثر على السطح بطريقة عكسية، ولا تسبب أى تآكل لقالب ومعدات التشكيل. كما يجب أن يتقبل المالىء التبلل بالراتنج، ولايجب أن يحتوى على أى شوائب، ويسهل من السيطرة على اللون، إلا إذا أستخدم المالىء بذاتة كمادة تلوين. ومن أمثلة المواد المالئة الغير عضوية: بودرة التلك، الميكا، رمل السليكا، جرانيت أرضى، دياتومات أرضية، أوكسيد الومنيوم، ، سليكات الكالسيوم، أنواع مختلفة من الطمى، كربونات الكالسيوم، أوكسيد التيتانيوم، أوكسيد الزنك، ثالث أوكسيد الأنتيمون، أسود الكَربون. أما

المواد المعدنية فى صورة بودرة فمنها الألومنيوم والرصاص. وأما المواد المالئة العضوية فمنها بودرة نشارة الخشب، ألفا سليولوز، والغلاف القشرى لثمار شجرة الجوز. وتعمل الميكا على تحسين الخواص الكهربية للبلاستيك، ويستخدم أسود الكربون كمادة مضادة للكهربية الاستاتيكية، أو كمالىء موصل. وتستخدم بودرة التلك لخفض الزحف. ويعمل أوكسيد الزنك كحماية ضد العوامل الجوية. ويستخدم ثالث أوكسيد الأنتيمون كعامل اعاقة ضد النيران وكصبغة بيضاء. ويستخدم أوكسيد الألومنيوم بشكل أساسى فى راتنجات الأيبوكسى المستخدمة فى صناعة معدات وأدوات شبيهة بالمعدن. أما الطمى(غالباً الكاولين أو الطين الصينى) ورمل السليكا وكربونات الكالسيوم فهى تخفض من تحرر الحرارة فى تركيبات البولى أستر، وهى مفيدة كعامل تشتيت للألياف الزجاجية فى الراتنجات المقواة بالألياف الزجاجية. كما يستخدم رمل السليكا كذلك فى المواد التحضيرية لمنتجات مثل القوالب الصناعية والحجارة والرخام المصنوعة من البولى استر. ويعمل دقيق الخشب على خفض نسبة الأنكماش فى القالب لمواد البلاستيك المستقر بالحرارة ويحسن من مقاومتها للصدمات. أما بودرة خشب الجوز فهى تقلل من الخواص الميكانيكية للبوليمر، ولكنها تعطية بريق لامع متألق وصقيل. ويشترط فى المواد المالئة أن تكون نظيفة وخالية من الأتربة، والحديد والنحاس والكبريت.

- **مضادات الأكسدة:** تضاف مضادات الأكسدة إلى بوليمرات التفاعل التسلسلى مثل البولى بروبيلين حيث تعمل كمساعد استقرار ضد الحرارة والأشعة الفوق بنفسجية. كما تضاف مساعدات الأستقرار لمركب البولى فينيل كلوريد والبوليمرات الأخرى التى تحتوى على الكلور، لمنع تكون حامض الهيدروكلوريك والذى يتسبب فى البدء فى حدوث تفاعل سلسلى متلف. ويمكن تقسيمها الى نوعين :

أ – **مانعات التأكسد الحراري:** وتضاف هذه المواد الى البولى اثيلين لغرض حمايته من التأكسد أثناء عمليات التصنيع ، حيث أن تلك العمليات تجرى عند درجات حرارة أعلى من درجة انصهار البولى اثيلين وفى وجود الأوكسيجين ، وهذه الظروف ملائمة لأكسدة البولى اثيلين عند عدم إضافة تلك المواد.

ب) مانعات التأكسد بالأشعة فوق البنفسجية uv – stabelisers

قد يتعرض منتج البولى اثيلين بعد تصنيعه إلى الأشعة الفوق بنفسجية من خلال استخدام المادة المصنعة فى الجو المكشوف تحت الشمس ، ولكون الأشعة الفوق بنفسجية لها القدرة على إثارة الروابط المزدوجة من نوع رابطة باى π– bond لذا فإنه من الضرورى حماية البولى أثيلين بإضافة مادة ذات روابط مزدوجة متعاقبة conjugated π bonds لتبقى البولى أثيلين أطول فترة عمرية ممكنة دون ضرر.

مانعات الشحنة الكهروستاتيكية: إن تجمع الشحنات الكهروستاتيكية على الأجسام المصنعة من مادة البولى اثيلين يؤدى الى قابلية عالية لتجمع الغبار عليها بفعل الجذب الكهرومغناطيسى، كذلك يؤدى الى التصاق الشرائح المخزونة مع بعضها البعض ، ومن هنا أصبح من الضرورى إضافة مادة تعمل على تشتيت الشحنات الكهروستاتيكية المستقرة :

الصبغاتpigments : وهى مواد الغاية من إضافتها اعطاء اللون المطلوب بما يتناسب مع استخدام القطعة المصنعة. وتحتاج مواد البلاستيك إلى التلوين وخصوصاً تلك المستخدمة فى الأغراض الأستهلاكية. وتتضمن المركبات المستخدمة لتلوين البلاستيك ثلاثة أقسام هى الصبغاتdyes والبيجمينتات pigmentsالعضوية والغير عضوية. والصبغات dyes عبارة عن مركبات كيميائية عضوية أروماتية تذوب فى الكثير من المذيبات وتمتص الضوء بطريقة اختيارية، حتى تعطى ألوانها المميزة للبلاستيك ، وتعطى تأثيرات شفافة فى البلاستيك الشفاف الرائق مثل الأكريليك والسليولوزيك والبولى ستيرين. وهى بشكل عام محدودة الثبات عندما تتعرض لأشعة الشمس. كما أن مقاومتها لدرجات الحرارة المرتفعة محدودة. أما الملونات (البيجمينت) العضوية فهى عادة لاتذوب فى المذيبات،

وتعطى تأثيرات لونية معتمة، وهى أفضل من الصبغات من ناحية مقاومة درجات الحرارة المرتفعة وأشعة الشمس. أما البيجمنتات الغير عضوية فهى عبارة عن أكاسيد معدنية أو أملاح ، وتمتاز بقوة الأخفاء العالية وشديدة المقاومة للضوء وللحرارة العالية. ومن أهم هذة المركبات ثانى أوكسيد التيتانيوم. كما تستخدم أكاسيد الحديد لتعطى الألوان الحمراء والصفراء. ويعطى الكادميوم ألوان صفراء وحمراء براقة، كما يستخدم أسود الكربون كمادة تلوين سوداء وماصة لموجات الأشعة الفوق بنفسجية. واستخدام الألوان مع البلاستيك موضوع معقد يتضمن تشتيت اللون ، وأختيارها ومقاومتها لدرجات حرارة التشغيل بدون أن تتحلل أو يحدث تغيير فى اللون فى ماكينات التشكيل، وبدون تلوث الألوان مع بعضها.

المواد الملدنة Plasticizers : عبارة عن نوع معين من المذيبات قليل التطاير، كما يمكن القول بأنها سوائل منخفضة الوزن الجزيئى، وتؤدى اضافتها إلى اللدائن الحرارية إلى تحولها من الحالة الصلبة إلى الحالة المتعجنة. ومن أوائل الأستخدامات المعروفة للملدنات كان إضافة الكامفور إلى النيتروسليولوز لأنتاج السيليلويد الذى يعتبر من أول اللدائن الملدنة سهلة التشكيل. وعند إضافة الملدنات إلى البوليمرات فإنها تنتشر بين جزيئاتها مخفضة قوى التجاذب بينها، وعلى هذا النحو فإنها تؤثر تأثيراً مباشراً على درجة حرارة الأنتقال الزجاجى وتخفضة. وتستعمل الملدنات مع البلاستيك. ومن أهم هذة المركبات داى أوكتيل فيثالات، تراى كريزيل فوسفات، أوالسيباكات والتى تقوم بتليين البلاستيك. وتستخدم معظم الملدنات مع pvc والذى يكون صلباً وقصيفاً بدون هذة الملدنات، والذى لايصلح للتشكيل بهذة الصورة.

- **يوجد تعريفات عديدة للملدنات:**
- هى مواد ذات وزن جزيئى منخفض تضاف للبوليمرات أو البويات، أو المواد اللاصقة لتحسين مرونتها.
- الملدنات عبارة عن مركبات تعمل على تلدين البوليمر لتجعله لدناً أو ليناً فى درجة حرارة أقل من المعتاد (درجة حرارة التلين) أثناء عملية التشغيل. وقد تكون

الملدنات مواد صلبة مثل الكافور، أو سوائل عضوية ذات قوام زيتى وذات درجة تطاير منخفضة. وهى تعمل كمواد مشحمة ومزيتة بين سلاسل البوليمر، وبالتالى تسمح بحرية حركة الجزيئات الطويلة.

- مواد غير مرتبطة بالبوليمر فى صيغته وشكله النهائى وتبقى ما بين جزيئات البوليمر بشكل حر، والهدف الأساسى من إضافتها مساعدة جزيئات البوليمر فى الأنزلاق المرن فوق بعضها البعض، مما يكسب البوليمر اللدونة الكافية. كما تستعمل مع مواد البلاستيك المتلين بالحرارة لتعديل خصائصة مثل الصلابة والجساءة واللدونة، كما تعمل على خفض درجة الحرارة المستخدمة فى التشكيل، إلى أقل من درجة حرارة تحلل البوليمر. وللملدنات سلوك يشابة المذيبات وتتبخر ببطء.
- الملدنات تقلل من درجة التجول الزجاجى Tg، وتخفض درجة حرارة الأنصهار، وتحسن من الظروف التشغيلية للبوليمر، أى أن إضافتها يؤدى إلى انخفاض لزوجة المواد السائلة و يعمل على ليونة صلابة المواد الصلبة.

أنواع الملدنات:

- يوجد ملدنات داخلية internal plasticizer وملدنات خارجية external pla-ticizer
- الملدنات الداخلية تضاف أثناء عملية البلمرة، أما الملدنات الخارجية فتضاف للبوليمر أو الراتينج أثناء التشكيل.
- كذلك فإنه يوجد ملدنات أولية primary plasticizers وملدنات ثانوية se-ondary plasticizer والفرق بينهما أن الثانوية ضعيفة التوافق مع البوليمر وتضاف لتقليل التكلفة وأحياناً تسمى extender plasticizer.

أقسام الملدنات: و يمكن تصنيف الملدنات إلى خمس أنواع رئيسية حسب تركيبها الكيميائى:

1 ـ ملدنات الميلامين. 2 ـ ملدنات النفتالين. 3 ـ ملدنات اللينيوسيلفونات. 4 ـ ملدنات كربوكسيلية. 5 ـ ملدنات البولى أكريلات.

آلية عمل الملدنات : تقوم المادة الملدنة بالتغلب على قوى الجذب و الترابط الداخلية بين سلاسل البوليمر وتعمل على تفكيكها والفصل بينها ومنع التشابك فيما بينها، وتلتف حول الجزيئات فتحررها وتصبح حرة الحركة، فتنزلق سلاسل البوليمر بسهولة فوق بعضها البعض، وبالتالى تقل لزوجة مصهور البوليمر (زيادة السيولة)، وهذا يؤدى إلى سهولة تشكيل البوليمر، دون أى تأثير على البنية التركيبية للبوليمر.

- كذلك فإن الملدنات لها تأثير كبير على الخواص الفيزيائية والميكانيكية للبوليمر.
- ويضيف المصنعون الملدنات إلى راتنجات صناعية معينة لجعلها أكثر ليِّنًا وأكثر مرونة وأسهل تشكيلاً.

أثر الملدنات على خواص البلاستيك(البوليمرات):

للملدنات تطبيقات واسعة لتحسين العديد من الخواص للبوليمر حسب المنتج النهائي المطلوب:

1 – خفض درجة حرارة التحول الزجاجى Tg، وهذا من أهم أهداف استخدام الملدنات عموماً، ويتضح ذلك من ميكانيكية عمل الملدنات.

2 – تجعل المادة أكثر ليونة، بناءاً على التغير فى الشكل البنائى للبوليمر، ويقاس ذلك بمقدار الأنخفاض فى درجة حرارة التحول الزجاجى Tg.

3 – زيادة الأستطالة elongation وخفض قوة الشد tensile strength من النتائج الطبيعية للأنخفاض فى درجة حرارة التحول الزجاجى Tg، نتيجة إضافة الملدنات.

4 – خفض قابلية الطرق ductility وتحسين مقاومة التصادم – impact resis ance.

5 – تحسين خواص العديد من المواد عند درجات الحرارة المنخفضة بالتحكم فى مختلف الأنواع والتراكيز للملدنات المضافة.

6 – التحكم فى اللزوجة، حيث أن معظم الملدنات عبارة عن سوائل ذات لزوجة منخفضة، فإن إضافة الملدنات لمحلول أو مصهور البوليمرات يؤدى لخفض

اللزوجة، مما يحسن من الظروف التشغيلية، وهناك العديد من الحالات التى تزداد فيها اللزوجة نتيجة ذوبان البوليمر فى الملدن، مثل ذوبان PVC البلاستيسول.

7 – تحسين خواص السيولة.

8 – تؤثر على الفعالية الكيميائية للبوليمر، فإضافة الملدنات تخفض اللزوجة وتخفف التركيز، مما يزيد من حرية حركة جزيئات البوليمر، فتتفاعل كيميائياً مع بعضها.

9 – تقلل من درجة حرارة ذوبان البوليمر، وكذلك درجة حرارة التماسك بالنسبة للمواد اللاصقة، و من رقة ومتانة طبقة الدهان بالنسبة لمواد الطلاء.

10 – تقلل من زمن الخلط Mixing time، وضغط البثق pressure of extrusion، وحرارة الانصهار melting temperature، وكذلك درجة التحلل.

11 – تساعد على جودة انتشار الإضافات الأخرى بين سلاسل البوليمر، مثل المواد المالئة أو الملونات سواء كانت إضافات سائلة أو صلبة، وخاصة تلك التى تذوب فى الملدنات، وذلك يؤدى إلى جودة إتحادهم، كما تعمل على تحسين جودة المنتج.

12 – التأثير على الخواص الكهربية يعتمد على الخصائص الكهربية للملدنات والتى يمكن أن تكون موصلة أو عازلة.

13 – خواص الأحتراق: معظم الملدنات تزيد من قابلية المواد للأشتعال والأنسياب أثناء الأشتعال وتكوين دخان، ولكن بعض الملدنات (مثل فوسفات أو كلورات البارافينات) تقلل من قابلية المواد للأشتعال وتكوين دخان.

14 – مقاومة التحلل البيولوجي- معظم الملدنات تزيد من جهد الهجوم البيولوجى، وبعض المواد المحتوية على ملدنات تحتاج لحمايتها بواسطة البيوسيد. أما فى حالة المواد المتحللة بيولوجياً فإنه يضاف ملدنات خاصة لزيادة معدل التحلل.

15 – تتحسن خواص العزل الصوتى والأهتزازى.

16 – تتحسن النقاوة الضوئية والنفاذية وذلك نتيجة التجانس بين مكونات النظام.

17 – بصفة عامة تنخفض درجة التبلور crystallinity، ولكنه فى أحيان كثيرة تزداد نتيجة لزيادة حرية حركة جزيئات البوليمر المتبلرة.

18 – زيادة التوافق بين الإضافات وبعضها، وبين الإضافات والبوليمر، كذلك بين البوليمر والبوليمر فى الخاليط blends.

19 – تحسن خواص الأنعكاس الضوئى فى بعض التراكيبات compositions.

20 – تزيد من الهجرة والهجرة العكسية للمركبات ذات الوزن الجزيئى المنخفض، وهذا هام فى عملية صبغ الأقمشة، وغيرها من التطبيقات.

21 – تزيد من نفاذية الغازات.

أهمية الملدنات:

1 - الأهمية الاقتصادية:

أ– تتميز الملدنات برخص ثمنها، وعند خلطها بالبوليمرات فإن ذلك ينعكس على سعر التكلفة للمنتج النهائى، حيث تصل نسبة الملدنات فى بوليمرات الفينيل إلى 50 %، بينما تتراوح نسبتها بين 10 – 20 % فى البوليمرات السيلولوزية.

ب– تضاف المواد الملدنة لاكساب البوليمر الليونة و المرونة اللازمة، وإضافة كمية كبيرة ينتج البوليمرات السائلة مثل الدهانات أو المواد اللاصقة، وفى ذلك توسيع لمجالات استخدام البوليمرات.

2 - الأهمية التقنية:

حيث أن الملدنات تعمل على تحسين الخواص التشغيلية، وكذلك الخواص الميكانيكية والفيزيائية للمنتج النهائى، لذلك ينبغى للملدنات أن يتوفر فيها بعض الخصائص مثل:

أ– التوافق مع الراتنج التى تضاف إليه بحيث يصعب انفصالها عنه بعد الخلط.

ب– عدم النزوح، ويمكن أن تقل خاصية ميل الملدن للنزوح نحو السطح باستعمال مادة ملدنة مبلمرة مثل البولى إسترات والزيوت الإيبوكسية Epoxidized oils.

ت– يجب أن يكون الملدن أقل تطايراً، وغير ملون.

ث– أن تكون المادة الملدنة آمنة بيئياً وغير سامة، وخاصة إذا كان المنتج سيستعمل فى تعبئة وتغليف الأغذية.

ج- أن يكون عديم الرائحة ولا يتأثر بالمثبتات والملونات وغير قابل للأشتعال.

الأهمية البيئية والصحية:

ولكن هناك تساؤلات طرحت حول تسرب هذه الملدنات إلي الأطعمة المعبأة بداخل الحاوية المصنوعة من البلاستيك، والمشكلة تتفاقم إذا تعرضت الحاوية أو الطعام للحرارة، أو في وجود الأطعمة التى تتحلل عند وجود المواد الكيميائية اللدائنية (ومنها على سبيل المثال: الزيت - الأحماض - أو الكحوليات). وبسبب عدم ارتباط المواد الملدنة كيميائياً مع بنية البوليمر، تستطيع هذه المواد أن تهاجر إلى الأغذية من خلال مواد التغليف المستخدمة، وخاصة إذا كانت من رقائق الـ pvc حاملة معها المواد الأخرى المستخدمة فى صناعة هذا البوليمر كالمثبتات والملدنات مما قد يحمل ضرراً على صحة الانسان. ويعتمد هروب هذه المواد الكيميائية أو هجرتها إلى داخل الأطعمة على طول المدة التى تبقى المادة الغذائية فيها داخل العبوة، ودرجة الحرارة التى تتعرض لها. وتسجل أعلى معدلات الهجرة للأطعمة التى تتصل بمادة العبوة اتصالاً مباشراً والعالية فى نسبة دهونها.

مضادات الأحتراق: تعتبر هذة الأضافات فى غاية الأهمية نظراً لأن أساس البوليمرات هو الكربون الذى يساعد على ثبات واستقرار الأشتعال. وتساهم مضادات الأحتراق فى إرتفاع درجة الحرارة اللازمة لأنتشار اللهب، وتخفيض معدل سرعة انتشارة مع خلق جو مضاد للأحتراق أو تخفيض أو منع تصاعد الأبخرة السامة، وبالرغم من التأثيرات المرغوبة لمضادت الأحتراق فإنة لايمكن منع أحتراق البوليمرات كلية. وتختلف خصائص البوليمرات عند الأحتراق فالبوليمرات المحتوية على الكلور تتمتع بمقاومة أكبر للأشتعال. وبعض البوليمرات ذات الخواص الميكانيكية المنخفضة لاتساعد على الأشتعال وتتحول إلى مادة صلبة كربونية، ولكن فى بعض البوليمرات الأخرى يؤدى تكسر الروابط بين الذرات إلى تكون سوائل وغازات ذات وزن جزيئى منخفض تساعد على استمرار الأشتعال.

المذيبات: تتكون المذيبات من مواد عضوية ذات جزيئات قصيرة. وتتخلل المذيبات بين جزيئات البوليمر محطمة قوى التجاذب بينها، وبذلك يتحول البوليمر إلى الحالة

المائعةfluid ويسهل تشكيلة. وحيث أن المذيب يعتبر مادة غبر مرغوب فيها فى مرحلة الاستخدام، لذا يجب بعد الأنتهاء من مرحلة التشكيل التخلص منة بواسطة التبخير. وبعض المذيبات مثل كلوريد الميثيل تؤثر على بعض البوليمرات الحرارية ذات البنيان العشوائى مثل البولى ستيرين، والبولى ميثيل ميثا أكريلات، والبولى كربونات، وتستغل هذة الخاصية فى عمليات لحام هذة البوليمرات فيما يعرف باللحام بالأذابة. وعلى عكس البوليمرات الحرارية نجد أن البوليمرات ذات الترابط العرضى تقاوم المذيبات، وتظهر نتيجة تعرضها للمذيبات على شكل أنتفاخ، بينما نجد أن البوليمرات ذات الترابط العرضى المكثف لاتتأثر أطلاقاً بالمذيبات. وبنفس الطريقة نجد أن البوليمرات المتبلورة مثل البولى بروبيلين، وبولى تترافلورإيثلين تتميز بمقاومة عالية للمذيبات.

مواد التشحيم ومساعدات الأنسياب: Lubricants&Flow promoters

تضاف المشحمات إلى بعض البوليمرات مثل ABS، ps، pvc لتسهيل انسياب هذة المواد داخل قوالب التشكيل أثناء الأنتاج.

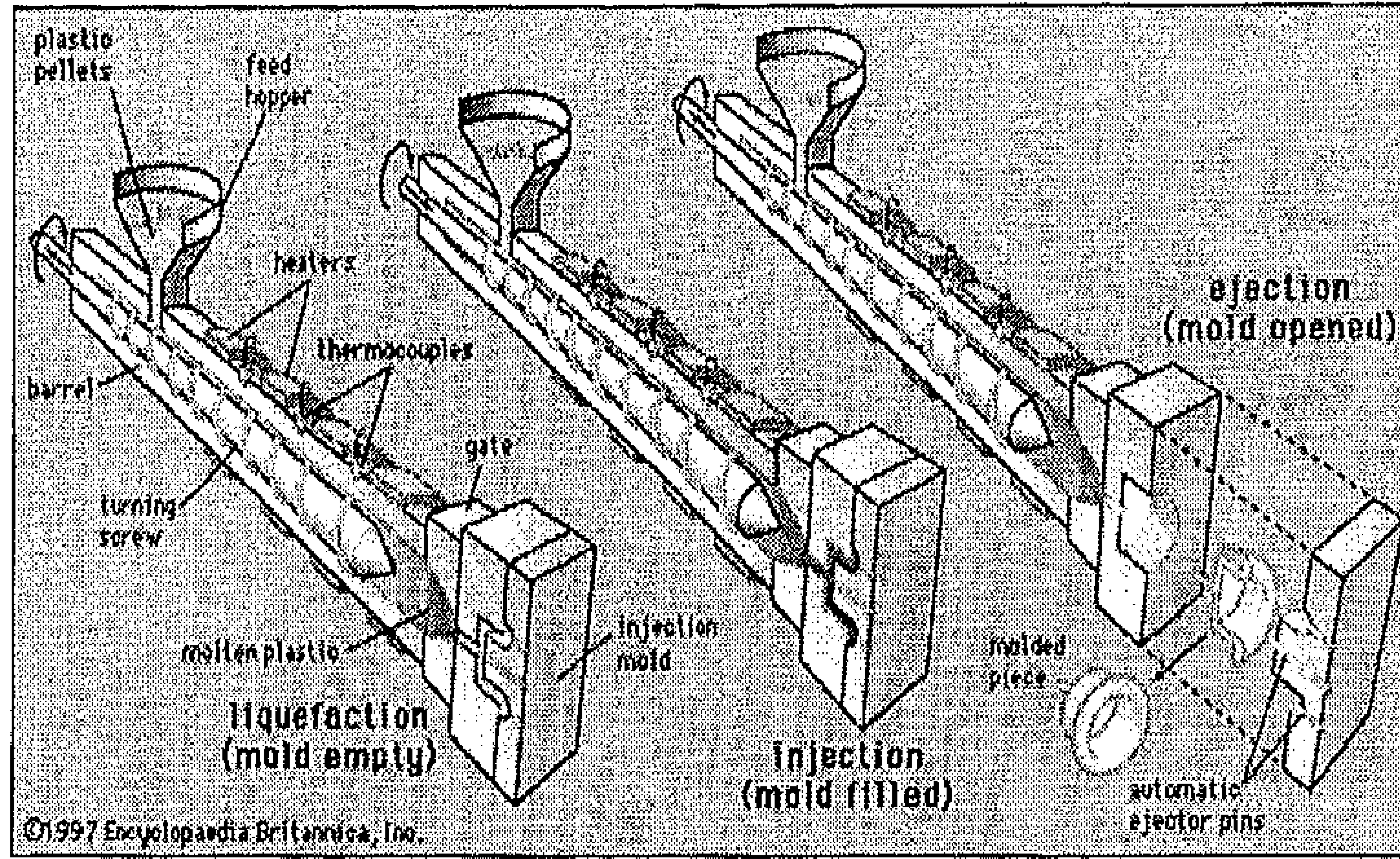
الألياف المقوية: تستخدم الألياف الزجاجية كثيراً لتقوية البولى أستر، كما تستخدم مواد أخرى للتقوية فى مواد البلاستيك المستقرة بالحرارة ويزداد استعمالها مع مركبات البلاستيك الحرارى. وتتضمن مواد التقوية مايلى: ألياف الأسبستوس، والسليولوز، وألفا سليولوز، وندف القطن، ومن أمثلة الألياف التخليقية المستعملة بولى أكريلونيتريل، والنا يلون، والبولى استر، وبولى فينيل كحول، وبولى بروبيلين. أما الألياف الزجاجية فمنها الفسائل المفرومة، والخيوط، والشرائط، وخيوط الغزل، والحصير الزجاجى. وتعطى الألياف أكبر زيادة فى قوة البوليمر بالمقارنة بمواد الملىء الأخرى. وتتميز الألياف بمعامل مرونة عالى young، s Moudulus. و تزيد الألياف من مقاومة البوليمر تحت الشد حيث أن الأجهادات التى يتعرض لها تنتقل إلى سطح الأرتباط interface بين البوليمر والألياف، كما أن مقاومة البوليمر تحت الضغط تزيد أيضاً نظراً لأن البوليمرات الساندة للألياف تمنع أنبعاجها bucking تحت الضغط. وتضفى الألياف خواص موجهة للبوليمر فى حالة أنتظامها فى أتجاة مفضل.

الألياف الصناعية : وهى من أهم البوليمرات المستخدمة فى الصناعة وتمتاز بمقاومة شديدة للتشوه، وتتحمل إطالة صغيرة حوالى (10 – 50 %) ولها قوة شد عالية لاحتوائها على مراكز قطبية أو هيدروجينية، و تمتاز بضعف امتصاصها للرطوبة، ولها درجة تبلور عالية نتيجة لوجود قوى ثانوية. كما تمتاز بمواصفات خاصة مثل القوة والمتانة وقابليتها للتبلور. ويجب أن تكون السلاسل البوليمرية قادرة على الترتيب بإتجاة محور الألياف لكى تكسبة القوة والمتانة، كما يجب أن تكون درجة أنتقالها الزجاجية مرتفعة نسبياً حتى تقاوم ظروف الأستخدام كالغسيل والكوى وغيرها. ويجب أن تكون السلاسل خطية وليست متفرعة حتى يمكنها أن تتراصف بإتجاة محور الألياف، ويجب أن تكون القوى الجزيئية فيها عالية. ولذلك يجب أن تحتوى سلاسل البوليمر على مجموعات مستقطبة قادرة على ربط سلاسل البوليمر مع بعضها، ويجب أن تكون هذة البوليمرات ثابتة تجاة الحرارة والضوء والأكسدة والتحلل المائى تحت ظروف الغسل والأستخدام. ويجب أن تكون قادرة على تقبل الصبغات، وذات قابلية لأمتصاص الرطوبة الناتجة من التعرق، لتبديد الشحنات المستقرة الناتجة عن احتكاك الملابس مع الجسم. و من أمثلة هذه الألياف النايلون(البولى أميدات) والبولى استرات الخطية وبولى بروبلين وبولى أكريلونيتريل وغيرها.

تصنيع البلاستيك: تتضمن مرحلة تصنيع منتجات البلاستيك سبع عمليات أساسية لتشكيل البلاستيك وتحويله إلى منتجات وهى 1 – القولبة 2 – السبك أو الصب 3 – البثق 4 – تشكيل الرقائق المصقولة 5 – تشكيل الرقائق 6 – التشكيل الرغوى 7 – التشكيل الحرارى..

1 – **طريقة الحقن** Injection moulding: يتم تسخين وصهر المادة الخام وهى عبارة عن حبيبات pellets صغيرة ثم تضغط وتحقن نحو القالب المطلوب. والقولبه بالحقن هي أكثر أنواع قولبة البلاستيك الحرارى استخدامًا. وتتضمن منتجات القولبة بالحقن الهواتف، وحاويات الحواسيب الإلكترونية وعجلات قيادة السيارات. وفى القولبة بالحقن تسقط حبيبات الراتينج من وعاء قمعي إلى أسطوانات أفقية حيث تُصهر.

ويدفع المكبس أو اللولب الدوّار الذى يكون بداخل الأسطوانة السائل الراتينجى عن طريق الضغط إلى القالب. وتأخذ أغلب منتجات القولبة بالحقن من 10 إلى 30 ثانية فقط كى تتصلد. يفتح القالب ثم يدفع مسمار طرد المنتج المشكل خارج القالب. ويقفل عندئذ القالب ثم يعاد ملؤه.



شكل (13) خطوات التشكيل بالحقن لمواد البلاستيك.

2 - **طريقة القولبة الساخنة** Hot Extrusion Moulding : فى هذه الطريقة تخضع المادة الخام للتسخين، ثم تدفع بشكل لولبى نحو قالب لعمل صفائح بلاستيكية مختلفة.

وهناك عمليات قولبة مختلفة تتضمن الضغط، والحقن، والنفخ، والقولبة الدورانيّة. وفى كل هذه العمليات تستخدم القوة فى معالجة المواد البلاستيكية أثناء دخولها إلى القالب وبعده. وبمجرد تصلد المنتج، ترفع من القالب لأستعماله من جديد.

القولبة بالضغط هى أكثر عمليات قولبة مواد البلاستيك المتصلدة بالحرارة شيوعًا. وتتضمن منتجات القولبة بالضغط دعامات السيارات والمفاتيح الكهربائية ومقابض أوانى المطبخ، والكاويات. وفي القولبة بالضغط يُضغط على البلاستيك وبعد أن يتكوّن، يُفتح القالب ويخرج المنتج.

القولبة بالنفخ: تستعمل القولبة بالنفخ فى صنع قوارير مجوفة. وفى هذه العملية تدخل أنبوبة من الراتينج المنصهر تسمى باريزون إلى القالب. ويدفع عندئذ هواء مضغوط أو بخار إلى الباريزون الذى يتمدد دافعًا الراتينج إلى جوانب القالب فيبقى حتى يتصلد. تنتج القولبة الدورانية أيضاً أشياء مجوفة مثل كرات القدم ولعب الأطفال (الدُمى) وخزانات وقود السيارات. ويُملأ القالب جزئياً فى هذه العملية بمسحوق الراتينج. عندئذ يُسخّن القالب بينما يُدار المحرك بسرعة شديدة مكوناً قوة طرد مركزيّة. وتدفع هذه القوة الراتينج المنصهر إلى جدران القالب وتبقيها فى نفس وضعها حتى تبرد وتتصلد.

السبك أو الصب: على عكس القولبة لا يعتمد الصب على أى ضغط خارجى لتشكيل البلاستيك. ويستعمل المصنعون هذه الطريقة لتشكيل كل من مواد البلاستيك الحرارى ومواد البلاستيك المتصلد ة بالحرارة. ولصب المتلدنات الحرارية يصب الراتينج المنصهر فى قالب ويبرد حتى يتصلد. ويوظف المصنعون السبك أو الصب فى عمل الألواح السميكة والتروس والثقالات والمجسمات الأخرى.

البثق: يستعمل البثق لأنتاج الأنابيب والقضبان والألياف وأغطية الأسلاك ومنتجات أخرى لها نفس الشكل على مدى الطول الكلى. تدخل جزيئات صلبة من البلاستيك الحرارى الخارج من الإناء المخروطى إلى أسطوانة ثابتة مسخنة ويدفعه واحد أو أكثر من اللوالب الدوارة حيث ينصهر بينما يدفع إلى الأمام. وتدفع المادة المنصهرة إلى الخارج خلال قالب تشكيل.

تشكيل الرقائق المصقولة أو التمليس: تنتج رقائق أو أغشية على نمط مستمر وذلك بضغط البلاستيك المنصهر بين زوجين مصقولين من الأسطوانات الساخنة، يضيف الصناع الألياف والأوراق أو رقائق من المعادن خلال الأسطوانتين لأنتاج عناصر مثل أوراق اللعب المغطاة بالبلاستيك ومفارش المناضد.

تشكيل الرقائق أو التصفيح : يستعمل البلاستيك فى لصق أكداس من الألياف الزجاجية والخشب والورق والأقمشة والرقائق الفلزية. تطلى الرقائق أو تنقع فى الراتينج. وتوضع بعد ذلك الواحدة فوق الأخرى، حيث تضغطها آلة الرقائق بعضها

مع بعض وتسخنها حتى يربط الراتينج بينها بقوة. وتنتج عملية تشكيل الرقائق مواد قوية ذات سمك يتسع لعمل منتجات مختلفة. وتتضمن هذه المنتجات الخشب المضغوط ولوحات الدوائر الإلكترونية وألواح تغطية المناضد.

التشكيل الرغوى: يشير إلى إحدى الطرق المتعددة لإنتاج البلاستيك الإسفنجى. وكل هذه الطرق تتضمن إدخال غاز إلى راتينج البلاستيك الساخن، حيث يتمدد الغاز ويكون فقاعات داخل الراتينج الذى يبرد. وتكوِّن المادة الناتجة بلاستيكاً إسفنجياً خفيف الوزن يسمى فى بعض الأحيان البلاستيك الخلوى. واعتماداً على الراتينج والطريقة المستعملة، يمكن للبلاستيك الإسفنجى أن يكون قوياً كالذى يستعمل عازلاً فى المنازل وفى تغليف وتعبئة الوجبات السريعة. وهناك نوع آخر يكون ليناً مطاطياً مثل الإسفنج المستعمل فى المساند ووسادات الأثاث.

التشكيل الحرارى: عملية غير مكلفة تستعمل في تشكيل العناصر من رقائق البلاستيك. ويُثبِّت العمال فى هذه العملية رقائق البلاستيك فوق القالب. وتسخن الرقائق عندئذ حتى تصبح لينة، ثم تمتص مضخة الهواء من القالب إلى الخارج خلال ثقوب بالغة الصغر. ويُكوِّن هذا فراغاً يسحب رقائق البلاستيك اللينة إلى أسفل حتى تغطى سطح القالب حيث تبرد وتتصلد فى شكل القالب. ويستعمل التشكيل الحرارى لإنتاج أشياء مثل أحواض الأستحمام وقواعد الخمامات الرشاشية وأوعية تعبئة الزبادى. وسوف يتم التعرض لطرق تصنيع اللدائن بالتفصيل فى فصل لاحق.

مميزات البلاستيك: أهم ما يميز البلاستيك عن غيره من المواد الطبيعية الأخرى، هو اجتماع الخواص المتعددة فى المادة البلاستيكية الواحدة، بينما المواد الأخرى يتمتع كل منها بخاصية منفردة مميزة، وهذا هو السبب فى الأنتشار الكبير لأستخدامات المنتجات البلاستيكية، فمن الممكن أن تجتمع صفات القوة والمرونة والصلابة وخفة الوزن والشفافية فى آن واحد فى مادة بلاستيكية واحدة، مما يجعلها صالحة لعدة استخدامات متباينة، بينما المواد الأخرى بخاصيتها المنفردة لا يمكن أن تصلح لذلك. ومن المزايا أيضا تعدد الألوان الواسع، وخاصية العزل للسخونة والبرودة والكهرباء، ومقاومة التآكل وسهولة التشغيل ورخص التكاليف.

التطبيقات الجديدة لمواد البلاستيك:

نمت اللدائن ـ البلاستيك ـ وازداد استخدامها فى مجالات الحياة كلها. وقد ساعد على ذلك خواصها المميزة وسهولة التعامل معها صناعياً وتجارياً، يضاف إليها أنواع لا تحصى من المنتجات البلاستيكية المغرقة فى التخصص، ومن التطبيقات المستقبلية ما يأتى: ـ عدسات بلاستيكية مختلفة لأجهزة التصوير وتحسين الرؤية وغيرها. أدوات جراحية من البلاستيك، حيث يطوّر الباحثون نوعاً من البلاستيك المقوّى بألياف كربونية من أجل استخدامها في هذه الأدوات. ـ المطاط المعدنى (البلاستيك الجديد)وهو مركب يجمع بين مرونة المطاط وقوة المعدن. وتجري اليوم أبحاث واختبارات حوله، فإذا ما ثبت نجاحه فإنه سيغير آلاف المنتجات جذرياً. ـ بطاريات جديدة من البلاستيك تعتمد على مادة البولى ستيرين، ويتوقع استخدامها لتولد الطاقة فى أى شىء ابتداء من السيارة حتى الهاتف الخلوى. فى صناعة المعالجات وتغليفها وصناعة الترانزستور البلاستيكى المرن والقابل للشد، و البوليمر الناقل للكهرباء، وهو يتكون من أجزاء كيماوية صغيرة الحجم تمتلك نواة ناقلة للكهرباء وطرفيتين. ويصنع البوليمر الناقل بأشكال مختلفة تناسب استخدامات وتطبيقات عدة. ـ تخفيف وزن السيارات والقوارب والطائرات وغيرها باستخدام أنواع جديدة من البلاستيك المقوى بألياف زجاجية.

- الألستومير (البوليمرات المرنة) Elastomers:

وهى مواد هيدروكربونية غير مشبعة ذات أوزان جزيئية عالية وتتميز بأن لها القدرة على تحمل زيادة الطول تصل نسبتها من 500 إلى 100 % ومن ثم ترتد إلى شكلها الأصلى بعد إزالة السبب. وتنتج هذه المرونة من عملية ترابط شبكى بسيط بين السلاسل المكونة لها ومن أمثلتها المطاط.

المطاط (الطبيعى، الصناعى، المعدنى): كان أول من شاهد المطاط الطبيعى الرحالة كريستوفر كولومبس عندما وصل إلى هايتى عام 1493 ورأى بعض الأطفال يلعبون بكرة غريبة ترتد من سطح الأرض عند قذفها. وفى عام 1521 م رأى بعض المستكشفين

الأسبان جماعات الوطنيين من أهل المكسيك يستخدمون مادة مرنة مستخرجة من إحدى النباتات وكان اسمها الوطنى كاو أوتشو Cao Achu وهى تعنى فى لغتهم شجرة الدموع ، وذلك لأنهم كانوا يقومون بتشريط لحاء هذه الأشجار فيخرج منها لبن نباتى يجمعونه فى أوانٍ خاصة، وقد اشتق الاسم الشائع للمطاط وهو كاوتشوك Caoutchouc من هذا الاسم الوطنى.



شكل رقم (14) جمع المطاط الطبيعى من شجر المطاط.

ولم يكن للمطاط أى فائدة معروفة فى ذلك الحين وإن كان جوزيف بريستلى الذى اكتشف غاز الأكسجين، قد وجد عام 1766 م أن المطاط يمحو الكتابة بالرصاص من على الورق. لم تكن خواص المطاط تجعله صالحاً للأستخدام فى كل الأغراض، فقد كان يلتصق بكثير من المواد، وسريع التأثر بالحرارة ولا يتحمل الإجهاد عند استخدامه فى أشياء تحتاج إلى مرونة عالية.

استخدامه فى صناعة الملابس الشتوية:وفى عام 1823م قام شاب إسكتلندى يدعى تشارلز ماكنتوش باستخدام المطاط الطبيعى اللزج فى صنع نسيج لا ينفد منه الماء، وذلك

برش محلول شرابى القوام من المطاط على سطح القماش، ثم تغطيته بطبقة أخرى من القماش نفسه ولصقها معاً بالضغط. وقد كانت هذه نقطة البداية فى تصنيع المعاطف الواقية من المطر والتى عرفت فيما بعد باسم معاطف ماكنتوش.



شكل (15) تشارلز ماكنتوش

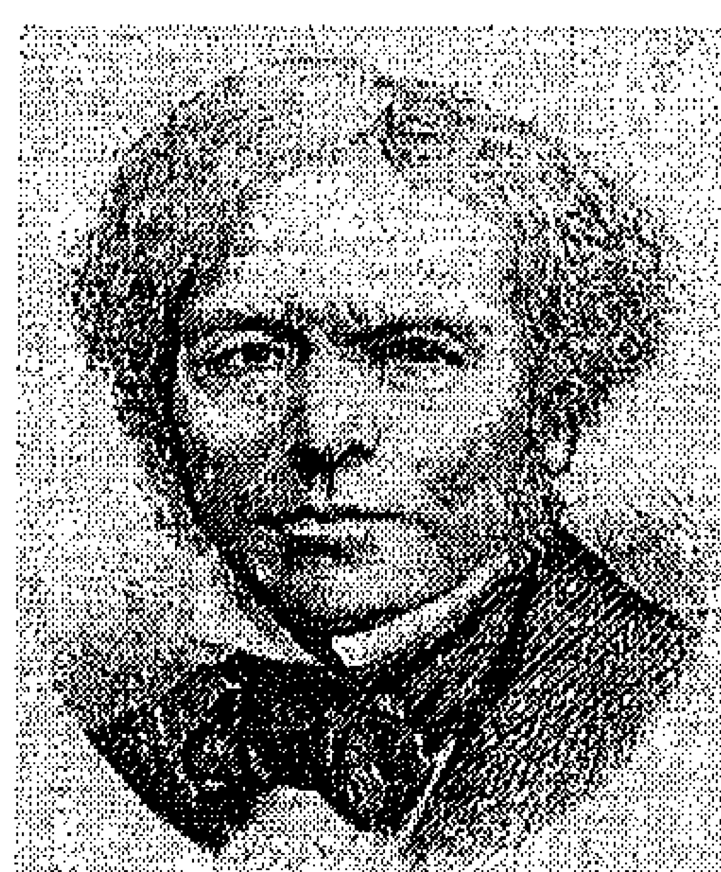
ولكن قماش هذه المعاطف فى ذلك الوقت كان سريعاً ما يتجعد ويتحول إلى نسيج يابس فى الجو البارد وتنطلق منه رائحة نافذة منفرة فى الجو الدافئ أو الحار. إن المطاط الطبيعى هو العصارة المخثرة لبعض أنواع الأشجار الإستوائية المسمى بشجر المطاط، وهو بوليمر أيسوبرين (2 – ميثيل – 1، 3 – بيوتادايين). ولكن، ولكثرة استخدامات المطاط كان لا بد من إيجاد طريقة صناعية لإنتاج عدة أنواع من المطاط تتناسب واستخداماتها المتنوعة، ولكى تغطى احتياجات السوق.





شكل رقم (16) جمع المطاط الطبيعى فى سيرى لانكا

المطاط الصناعى: يصنع المطاط الصناعى من البترول وذلك عن طريق البلمرة. ظل المطاط الطبيعى المفلكن دون منافس نحو قرن من الزمان، وانتشر استخدامه بصفة خاصة فى إطارات السيارات والجرارات وغيرها من الأغراض. ونظراً للتوسع الصناعى الذى حدث فى بعض دول العالم فى بداية القرن العشرين، فقد أصبحت كميات المطاط الطبيعى المنتجة من مزارع أشجار الهيفيا غير كافية لمقابلة احتياجات مختلف الصناعات، ولذلك كانت هناك حاجة ملحة لاستنباط مادة أخرى مشابهة لها نفس خواص المطاط الطبيعى ويمكن استعمالها بديلاً له. وكانت أولى هذه المحاولات على يد بعض علماء الكيمياء فى ألمانيا، فعندما قامت الحرب العالمية الأولى عام 1914 م انقطعت موارد المطاط الطبيعى الآتية من الشرق الأقصى عن ألمانيا، ولهذا شعرت ألمانيا بحاجاتها الشديدة لإيجاد بديل لهذا المطاط. وكان على علماء الكيمياء أن يجدوا أولاً تركيب المطاط الطبيعى حتى يستطيعوا القيام بتحضير مادة مشابهة لها، وقد كان العالم الشهير فاراداى أول من اكتشف أن المطاط الطبيعى يتكون من عنصرى الكربون والهيدروجين فقط، وأن نسبة وجودهما فيه هى خمس ذرات من الكربون إلى ثمانى ذرات من الهيدروجين، أى أن صيغة المطاط الطبيعى الأولية هى $C5H8$.




شكل (17) صور لعالم الكيمياء والفيزياء فاراداى.

وقد تم فصل مركب غير مشبع من المطاط بتقطيره، وسمى هذا المركب أيسوبرين، وتم التعرف عليه عام 1860وأمكن تحويله بعد ذلك إلى بوليمر سمى بولى أيسوبرين يشبه المطاط الطبيعى فى صفاته. وبناء على هذه المعلومات نجح الألمان فى أثناء الحرب

العالمية الأولى فى تحضير نوع من المطاط ببلمرة مركب غير مشبع يعرف باسم ثنائى ميثيل بيوتاداياين وأطلق عليه اسم المطاط المثيلى، ولكن أوقف إنتاجه بعد ذلك لأرتفاع تكلفته وعدم صلاحيته للأستعمال فى كل الأغراض. وقد نجحت شركة باير الألمانية عام 1935 م فى إنتاج نوعين من المطاط، عرف أولهما باسم بونا S وهو يحضر ببلمرة مشتركة للبيوتاداياين والأكريلونتريل، وقد استعملت في هذه البلمرة عوامل مساعدة مثل فوق بورات الصوديوم، وبعض فوق الأكاسيد الأخرى. ويمتاز مطاط بونا S بعد فلكنته بمقاومة لفعل النار، وعدم تأثره بطول مدة التخزين، وكذلك بمقاومته الكبيرة للبرى والسحج، أما مطاط بونا N فيمتاز بمقاومته العالية للأنتفاخ بزيت البترول ومنتجاته، كما يتميز بخواصه العازلة للكهرباء. وهكذا نرى أن الكيمياء قد ساهمت بشكل فعال فى سد احتياجات السوق العالمى ومختلف الصناعات بتقديمها لأنواع متعددة ومتغيرة الخواص من المطاط الصناعى شديد الأحتمال، مثل مطاط النترايل والإثيلين بروبيلين، والمطاط الفلورى والمطاط الحرارى والمطاط الرغوى وغيرها، يستخدم المطاط الصناعى فى الكثير من الصناعات التى تعتمد عليه بشكل أساسى، ومن هذه الصناعات صناعة الأثاث والسيارات والثلاجات ومواد البناء والأحذية وصناعة النسيج وصناعة إطارات السيارات والأشرطة والسيور والحقائب والأرضيات والإسفنج الصناعى.

صناعة المطاط وراتنجات البولى استر: تستخدم مشتقات البولى ستيرين على شكل راتنجات تحدث فيها تفاعلات كيميائية، فيكوّن الأستيرين مع البيوتاداياين بوليمر مشترك يعتبر من أكثر أنواع المطاط استخداماً، ويستعمل لصنع إطارات السيارات والخراطيم والسيور واللواصق.

مطاط SBR:تدخل مادة الأكريلونترايل بالتفاعل مع مادة البوتاداياين والأستيرين فى صناعة المطاط الصناعى SBR المستخدم فى صناعة الأدوات المطاطية فى السيارات والأنابيب والأدوات المنزلية وأجهزة التليفون.

مطاط إيثيلين- بروبلين: ينتج هذا المطاط المسمى EPDM من البلمرة المشتركة بين الإيثلين والبروبلين باستخدام عوامل مساعدة من نوع زيجلر و ناتا عند درجة حرارة

40مْ بوجود كميات بسيطة من الداييناتت، تعتمد نوعيتها على نوع المطاط المرغوب فيه، ومن هذه الداييناتت الأيزوبرين والبوتادايين و (-1، 3هكسادايين) وغيرها. يستخدم هذا المطاط فى صناعة اطارات السيارات وفى تغليف الأسلاك وفى صناعة الأنابيب المطاطية والأحزمة والأحذية وغيرها.

مطاط البوتادايين: ينتج هذا المطاط ببلمرة البوتادايين باستخدام العوامل المساعدة التناسقية مثل عوامل زيجلر وناتا معطياً البوتادايين المتعدد Poly butadiene. تنتج مادة البيوتاديين عادة من مخزون تغذية النفط، إذ يتم فصله من غازات تكسير النافثا. كما يتم انتاج البيوتاديين أيضا بواسطة عمليات نزع الهيدروجين أو الأكسدة ونزع الهيدروجين من البيوتيلين فى وجود حفاز أكسيد الأنتيمون فى حرارة 400 – 450 درجة مئوية تحت ضغط 2 جو مع الأحتفاظ بنسبة الهواء الى بخار 1: 8، 1. ويمكن إنتاج البيوتاديين من الكحول الايثيلى بواسطة طريقتين : الطريقة الأولى يتم فيها تحويل الكحول الايثيلى الى أسيتالدهايد، الذى يتكثف الى كروتون الدهايد ثم الى بيوتاديين، أما الطريقة الثانية فيتم فيها إمرار أبخرة الكحول الأيثيلى والأسيتالدهايد فوق سليكا جيل محملة بأكاسيد الزركونيوم فى درجة حرارة 320 – 350 م^5 يتبلمر البيوتاديين عن طريق بلمرة الكتلة أو تكنولوجيا المستحلب بواسطة بلمرة الشقوق الحرة لتكوين أنواع مختلفة من مطاط البيوتاديين. يستخدم هذا المطاط فى صناعة اطارات السيارات بعد مزجه بنسب محددة من مطاط يسمى ستيرين بوتادايين.

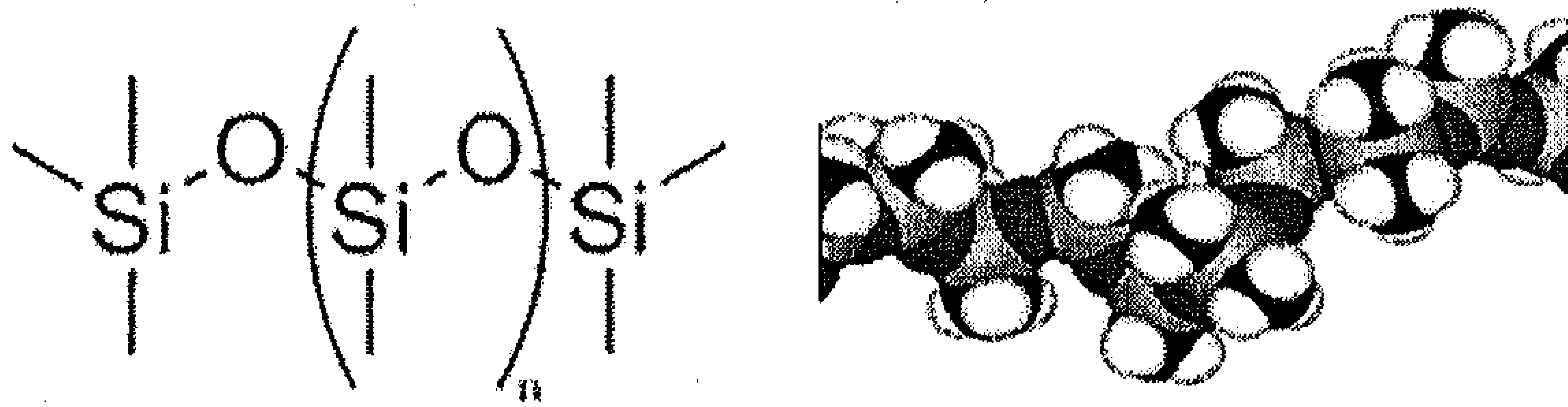
مطاط النترايل بوتادايين: يجرى إنتاج هذا المطاط بواسطة البلمرة المستحلبة لأحاديات الأكريلونترايل مع البوتادايين وتتراوح نسبة الأكريلونترايل إلى البوتادايين ما بين 18 – 50 %، وتؤدى الزيادة الكبيرة فى نسبة الأكريلونترايل إلى انخفاض مرونته ونقصان قابلية البوليمر المشترك على التمدد والتقلص، كما تؤدى إلى الإقلال من مقاومته لدرجات الحرارة المنخفضة. يتميز هذا النوع من المطاط بمقاومته العالية للزيوت والمذيبات العضوية، ولهذا فقد استخدم فى صناعة الأنابيب الناقلة للوقود، ومستودعات الوقود الذاتية الإلتحام المستخدمة فى الطائرات. ويعد أكثر أنواع المطاط استخداماً، بحيث أنه أخذ

مكان المطاط الطبيعى فى معظم أغراض استخدامه، هو نيوبرينNeoprene الناتج من كلوروبرين أو 2 – كلورو – 1، 3 – بيوتاداايين.

مطاط الأستيرين : يتبلمر الأستيرين مع البيوتاداايين بأى نسبة والمنتج الناتج يتركب من 70 % بيوتاديين، 30 % استايرين – بيوتاديين.

مطاط الكلوروبرين : مطاط الكلوروبرين مطاط له أستخدامات خاصة ويتميز بمقاومة الحرارة والزيوت والأوزون، هذا النوع من المطاط محور بالكلور والكبريت لاكسابه خاصية المقاومة العالية للتمزق. كما يمكن إضافة غراء الكازين إلى مستحلب من المطاط المكلور، والغراء الناتج يمكن استخدامة كمادة لاصقة للأنواع البديلة للجلد الطبيعى وخاصة الأنواع البلاستيكية الغير مبطنة بالأقمشة. وحيث أن غراء الكازين من المواد العضوية سريعة التأثر بالميكروبات والبكتيريا، لذلك يجب إضافة بعض المواد الحافظة والمقاومة لتكاثر البكتيريا والميكروبات. ومن أمثلة المواد الحافظة المستخدمة: كبريتات النحاس، كلوريد النحاس، بيتانافثول، كريازوت، خامس كلوريد الفينول، ثيمول.

مطاط البولى يوريثان : أنتج هذا النوع من المطاط بواسطة شركة باير عام 1950 ويتميز بأن له خواص متوسطة بين البولى استر والبولى أميد وله تطبيقات عديدة فى مجال المواد اللاصقة والنسيج والرخويات المرنة والصلبة، ولذلك يدخل فى صناعة الآثاث والسيارات والثلاجات ومواد البناء والأحذية.



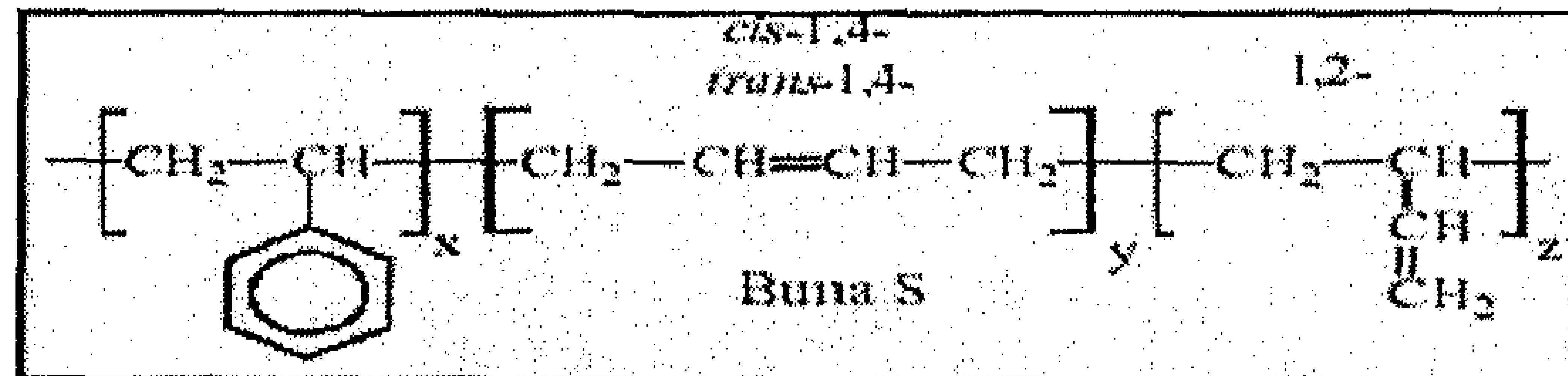
سلسلة المطاط السليكونى

الوحدات المتكررة للمطاط السليكونى

شكل (18)

مطاط بونا: يطلق إسم بونا على أحد المطاط الصناعى والذى صنع أول مرة فى المانيا فى عملية بلمرة للبوتاداايين مع الصوديوم كمادة حفازة، وكانت العملية تتم عند درجة حرارة 50م^{5} لتعطى مطاط البونا المرقم مثل بونا أس(مطاط ستيرين البوتاداايين)

أما اليوم فان البلمرة الأسهامية للبوتادايين والأستيرين تجرى غالباً فى الحالة المائية، ومن الممكن فى المفاعلات الأحدث أن تتم هذه العملية لتنتج الصورة الراهنة المعروفة باسم ستيرين. ويمكن بالتحكم فى ظروف عملية البلمرة الحصول على أنواع مختلفة من مطاط البونا. ويمكن التوسع لزيادة الأنواع بأتباع طرق مختلفة للمعالجة وباستخدام خلائط متنوعة. وقد أمكن فى الآونة الأخيرة وبمساعدة ما يسمى حفازات زيجلر انتاج مادة ذات صفات قريبة جداً من صفات المطاط الطبيعى من البوتادايين أو اليزوبرن مثل مطاط بونا سى بى.



تركيب مطاط بوناS

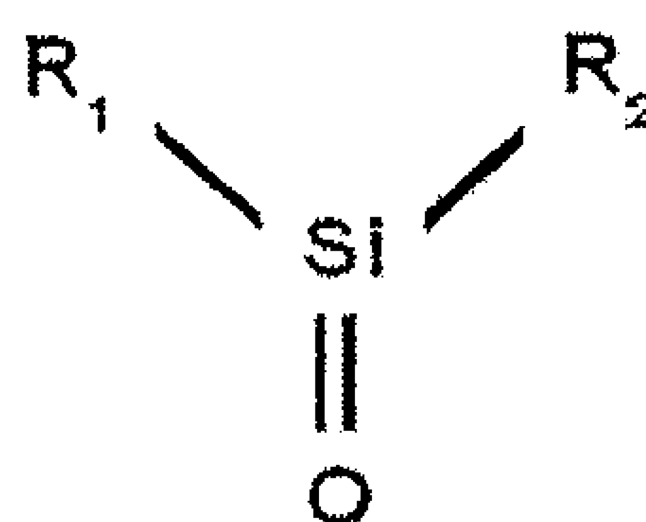
المطاط المعدنى: جاءت هذه التسمية لأنه يجمع بين الخصائص التوصيلية للمعدن وقابلية المطاط للتشكل. و إذا ما أثبت المطاط المعدنى نجاحه فإنه قد يغير آلاف المنتجات بصورة جذرية. ولك أن تتخيل على صعيد الأستعمال اليومى جهاز تليفزيون يمكن طيه ووضعه فى جيبك، أو أجهزة كمبيوتر محمولة غير قابلة للكسر، أو سيارات مهيأة لحماية الناس من الإصابات، أو لعب أطفال لا تنكسر، و أطرافاً صناعية عملية بشكل كبير، أو جيلاً من الطائرات ومركبات الفضاء بأجنحة مرنة تتحرك مثل أجنحة الطيور. ويتم إنتاج المطاط المعدنى بعملية تعرف باسم التجمع الذاتى المستقر الكهربائية، وتتكون من أخذ مادة كالزجاج مثلاً لاستخدامه كأساس ويتم تغطيسه بالتناوب فى حوضين مملوءين بالمياه، يحتوى الأول على أيونات موجبة والآخر على أيونات سالبة. وتؤدى هذه العملية المتكررة إلى تشكل طبقة تلو الأخرى على المادة الأساس، التى تتم إزالتها فى الخطوة النهائية ليصبح المنتج قائم بحد ذاته. و تعتبرهذه العملية طويلة ومملة. السلبيات المتوقعة باهظ الثمن، صعوبة الصيانة، غير قابل للتدمير. ويستخدم المطاط السليكونى لعمل

قوالب تصنيع للعديد من المركبات عند درجة حرارة الجو العادية وتستخدم السليكونات لسهولة تصنيعها وتطبيقها وطول فترة بقائها وتحملها العالى، كما أن لها مدى صلادة يتراوح مابين Shore A8 to A28. وتستخدم غالباً لتصنيع وسباكة مواد مثل البولى استر، الأيبوكسى، البولى يوريثان، والشمع، والجبس، كما لاتحتاج إلى مركبات تحرير من القالب. كما أن المطاط السليكونى آمن على الجلد وغير سام، ومناسب جداً لعمليات السباكة.



شكل (19) استخدام قوالب المطاط السليكونى فى سباكة البوليمرات

السيليكونات Silicones أو بوليسيلوكسينات Polysiloxanes هى بوليمرات غير عضوية تحتوى على عمود فقرى من سليكون-أكسجين (...-Si-O-Si-O- Si-O-...) مع مجموعات جانبية مرتبطة بذرات السيليكون.



ويتواجد على شكل زيوت أو شحوم أو لدائن، وتستخدم فى صنع المواد اللاصقة وزيوت التزليق والمطاط الصناعى. السليكون مادة كيماوية هلامية الشكل كثر استخدامها

فى عمليات الحشو والتكبير أو التضخيم تحقن تحت الجلد. أظهرت الدراسات بأن مثل هذه العمليات ليست سليمة تماما حيث قد تظهر لها آثار جانبية قد تسبب التشوه أو حتى الموت. يستخدم السليكون كمادة لاصقة باستخدام الحرارة أو بدون استخدام الحرارة بالأعتماد على التركيبة الكيماوية والغرض المستخدمة له.

أدخل استخدام حشوة السليكون فى منع الأرتجاج أو لأمتصاص الصدمات كأن توضع فى أحذية الرياضين تساعدهم عند القفز. وتأثيره على الارتجاج الذى قد ينتقل للرأس ويسبب ارتجاجاً بالمخ فى بعض الأحيان. للسليكون استخدامات أخرى كثيرة فى الشرائح الألكترونية وأشباه الموصلات. من مكونات السيليكون، السياليسيا (ثنائى أوكسيد السيليكون)، التى كانت معروفة فى القرون الوسطى، عرفت من قبل الكيميائيين انذاك، لكونها كثيرة التواجد فى المعادن تم استخلاص السيليكون لأول مرة عام 1824 م من قبل العالم السويدى برزيليوس. يتم استخلاص السيليكون عن طريق اختزاله بواسطة الكربون فى أفران حرارية كهربائية.


$SiO2 + C \rightarrow Si + CO2$

يدخل السيليكون على شكل قطع إلى الفرن بعد تنقيته من بعض الشوائب، حيث يتم احمائه بواسطة أقطاب كهربائية إلى 3000مئوية، ثم يجمع السيليكون السائل فى جيوب خاصة ويتم مزجه مع الهواء لأكسدة الشوائب، ويتم تبريده عن طريق وضعه فى قوالب أفقية.

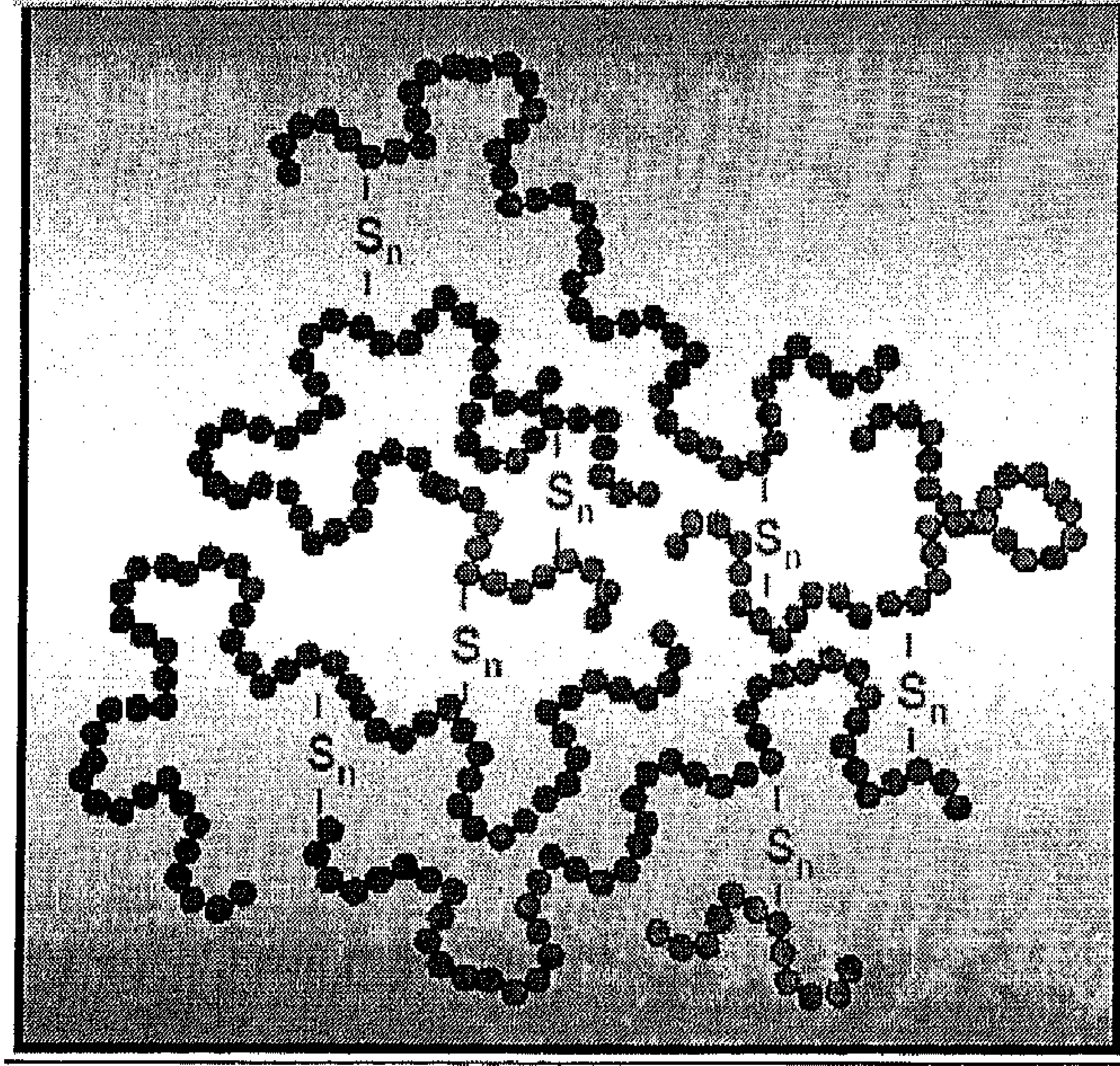
تحضيره للصناعات الألكترونية : تحضير السيليكون النقى : يتم عن طريق تفاعل (SiHCl) أو رباعي كلوريد السيليكون أو رباعي يوديد السيليكون، عن طريق تفاعله مع حامض الهيدروكلوريك عند درجة حرارة 300 مئوية، ثم يسخن إلى درجة 950° مئوية فى وجود الهيدروجين فنحصل على قطع من السيليكون النقى.

- فى صناعة الزجاج منذ القدم عن طريق إذابة السيليكا مع كربونات الكالسيوم وكربونات الصوديوم. رمال السيليكا تدخل فى تكوين السيراميك. الكوارتز يكون بلورات وهو يستخدم كمادة شفافة مثل زجاج الكريستال، المحتوى على أملاح الرصاص

ويستخدم فى صناعة المصابيح الكهربائية و النجف. تستخدم السيليكا الناعمة فى صناعة الخرسانة. وسيليكات الكالسيوم هى إحدى مكونات الأسمنت.

ثانياً: فلكنة المطاط: عملية كيميائية تجرى على المطاط بغرض زيادة قساوته وتقليل مرونته. فعند طبخ المطاط مع الكبريت، فإن بعض جزيئات المطاط الخطية تتحد مع بعضها فى أماكن مختلفة بواسطة ذرات الكبريت فى بناء شبكى، فتشكل بذلك ذرات الكبريت جسوراً بين خيوط المطاط، مما يكسب المطاط مرونة أقل من المطاط الطبيعى. وكلما زادت الجسور بين ذرات الكبريت زادت صلابة المطاط وقلت مرونته. أكتشفت هذه الطريقة صدفة من قبل العالم تشارلز جوديير عندما انسكب القليل من المطاط الساخن على صفيحة ساخنة عليها آثار كبريت. الكبرتة أو التقسية تفاعل كيماوى تترابط فيه الجزيئات الخطية للمطاط فى شكل شبكة ثلاثية الأبعاد ويتم هذا عادة بمساعدة الكبريت وان أستخدمت البيروأكسيدات أحياناً لهذا الغرض. وكان جوديير أول من قام بعجن المطاط الخام مع الكبريت وتسخين المزيج الى درجة 130م^5. ويفقد المطاط بعد هذه المعالجة لدونته ويكتسب درجه عالية من المرونة يحتفظ بها عبر نطاق واسع من درجات الحرارة، وقابلية المطاط الخام للذوبان فى البنزين أعلى منها فى المطاط المكبرت. ونظرا لتعدد أنواع المنتجات التى تستخدم المطاط فمن الضرورى إضافة مواد أخرى غير الكبريت للمطاط الخام. وهناك مواد مختلفة تمزج مع المطاط فى آلات العجن مثل أسود الكربون والسليكا والطباشير وبخاصة فى الفرامل والزيوت والبرافين ومقاومات الأكسدة، وهى عادة أكسيد الخارصين ومواد عضوية وغير عضوية ملونة أخرى. ولتسريع عملية الكبرته وتحسين خواص المواد المكبرتة تضاف مسرعات مختلفة مثل مشتقات حامض الكربونيك ثنائى الكبريت وميركابتوبنزوثيازول. عملية الكبرتة تحت الضغط فى قوالب عند درجات حرارة تصل إلى 150م^5 وهى تستغرق وقتاً يتراوح ما بين دقائق قليلة وساعات عديدة ويعتمد هذا على درجة حرارة عملية الكبرته وحجم قطعة المطاط التى سيتم انتاجها. وتستغرق كبرتة إطار سيارة عادية حوالى نصف ساعة. ويمكن إضافة بعض مواد التسريع لأجراء عملية الكبرتة عند درجة حرارة الغرفة. وتصنع بعض خلائط المطاط على شكل مقاطع خاصة

مثل الأنابيب المطاطية، أو الحواجب العازلة للمطر فى نوافذ السيارات.... الخ عن طريق البثق وتتم كبرتة هذه المصنوعات فى أوعية خاصة تحت الضغط. أما الخلائط الأخرى فتعالج عن طريق ضغطها بين دلافين لأنتاج ألواح فى حجم وسمك معينين.



شكل (20) مخطط يوضح تركيب المطاط الطبيعى المفلكن بالكبريت.

شىء من تاريخ الصدف البلاستيكية:

أنتج العالم السويدى schoenbein Joshua وبطريق الصدفة المجردة مركب النيتروسيلولوز عندما سكب محلول النيتريك المركز عن طريق الخطأ على طاولة المطبخ، وفى عجاله من أمره مسح الحامض المسكوب بممسحة ومنشفة من القطن، ليكتشف فيما بعد أنه بعمله هذا فانه فى الواقع حول وعدل مركب السيلولوز وهو بوليمر طبيعى، إلى مركب جديد ذو خواص غريبة من أهمها أنه سريع الاشتعال، بل و يمكن تحويله إلى مواد شديدة الانفجار. ولأن صناعة المتفجرات والبارود كانت مغرية جداً من المنظور المالى، لذلك لم يلتفت هذا العالم إلى الخواص الاخرى لهذا المنتج الجديد كالمرونة والتمغنط.



شكل (21) صورة العالم schoenbein Joshua

وكان مخترع أمريكى أخر يدعى تشارلز جودييير، قد خرج للتو من السجن بسبب ديونه المتراكمة ليشغل نفسه لسنوات طوال فى محاولة تحسين خواص المطاط الطبيعى. و فى أحد الأيام وعن طريق الإهمال، أو الصدفة أسقط قطعة من المطاط الطبيعى الخام مع الكبريت فى موقد حار فى المطبخ وعندما أزال المطاط من الموقد لاحظ أنه ما زال مرناً، الشىء الذى يفتقده المطاط الطبيعى عند التسخين، وهكذا تم اكتشاف عملية فلكنة المطاط الطبيعى vulcanization. حب الأستطلاع والفضول قاد كذلك إلى اكتشاف هام وتاريخى فى علم البوليمرات وهو اكتشاف مادة النايلون على يد والاس كاروثرز.



شكل (22) والاس كاروثرز

فى أول الأمر أنتجت الأبحاث بوليمر polyester الذى لم يكن له أى فائدة صناعية تذكر لأنه كان يكون مادة لزجة ليس لها شكل ثابت. لقد كاد منتج النايلون الأسطورى أن لا يرى النور لولا أن أحد مساعدى كاروثرز لاحظ أنه إذا وضع قضيب زجاجى فى مادة

البوليستر ورفعه ببطء يكون خيط سلكي رفيع عند سحبة من الدورق. العجيب حقاً أن حب الفضول والأستطلاع لكيميائي أخر سوف يثمر بعد عدة عقود اكتشاف مركب بلاستيكي لا يقل قدراً من النايلون. هذا البوليمر الجديد هو التفلون teflon والذي تقدره النساء لأن استخدامه في أواني الطبخ يخفف عناء الغسيل عن الأنامل الرقيقة: لاحظ العالم بلانكت أن إحدى الإسطوانات لغاز مركب cf2=cf2 خفيفة الوزن، وبدلاً من أن يتخلص منها ويطلب إسطوانة جديدة، دفعه الفضول لأن يجهد نفسه ليقطع هذه الأسطوانة الحديدية الصلبة ويستطلع ما هو مصير الغاز المفقود. لقد وجد أن جدار الإسطوانة الداخلي مغطى بمادة شمعية بيضاء، وعندما درس خواصها وجدها مادة كيميائية خاملة بشكل عجيب. وقد تنوع استخدام هذه المادة من أواني الطبخ وقدور المطابخ إلى المفاعلات النووية وبدلات وبزات رجال الفضاء. درس إضافي يمكن استخلاصه من المركبات الكيميائية الأخرى التي ظلمت عند تصنيفها بأنها عديمة الفائدة كبوليمر بولي أسيتيلين polyacetylene الذي ظل ردحاً من الزمن لا يعرف إلا بكونه بودرة سوداء كريهة المنظر وهشة و غير ذات جدوى. لكن في أحد الأيام حاول الكيميائي الياباني shirakawa أن يحضر هذا البوليمر بطريقة خاصة، ولكنه وبطريق الخطأ أضاف كمية كبيرة جدا من حفّاز catalyst كيميائي معين إلي وعاء التفاعل. ما أثار دهشته أنه بدل من أن يحصل على المسحوق الأسود التقليدي البشع حصل على مرآة فضية رائعة المنظر على السطح الداخلي لوعاء التفاعل. من المعلوم أن المرايا لا تتكون في الغالب إلا عن طريق ترسيب أيونات المعادن مثل الفضة على سطح زجاجي. وعندما حاول العالم الياباني حل هذه المعضلة وجد أن البوليمر الرائع الجديد يتمتع بخاصية أكثر روعة وأهمية وهي قدرته على التوصيل الكهربائي، والبلاستيك الموصل للكهرباء ما هو إلا نوع من المعادن العضوية، هذا الاكتشاف الذي يجمع النقيضين: العزل والتوصيل في مركب واحد سيفتح مجال واسع لتطبيقات واستخدامات متباينة للبلاستيك.
هذه المعجزة تمت في أول الأمر باستخدام بوليمر عديم الفائدة التطبيقية Polyacetylene وعن طريق التحكم في ظروف بلمرته تم التحكم في التواجد الفراغي للروابط الكيميائية المزدوجة لتصبح في الوضع cis بدلاً من الوضع trans وبهذا أمكن للبوليمر الجديد أن

ينقل التيار الكهربائى. هذه المناورة الكيميائية البسيطة مكنت من تطبيقات صناعية كانت تعد ضرب من الخيال مثل إنتاج بطاريات بلاستيكية خفيفة الوزن بديلاً عن تلك المعدنية الثقيلة الوزن. وبهذا جعلت هذه البطاريات المطورة والخفيفة الهواتف النقالة حقيقة ماثلة للعيان. هذا النوع من البلاستيك يدخل كذلك فى تصنيع شريحة الاتصال للهواتف النقالة، وهى كذلك أساس عمل بطاقات الصرف البنكية و ما يشابهها من البطاقات الشخصية. يستخدم هذا البلاستيك كذلك فى صناعة أشباه الموصلات عصب أجهزة الحاسب الآلية الحديثه. كما يستخدم أيضاً فى بعض أجهزة إصدار أشعة الليزر. بهذه التقنية الفريدة أمكن إنتاج ما يعرف بنوافذ المبانى الذكية المكونة من زجاج مغطى بطبقة بلاستيكية خاصة تغير من شفافيتها عند مرور تيار كهربائى، لذا فإن هذه النوافذ فى الأيام المشمسة تكون داكنة اللون مما يساعد على تقليل أشعة الشمس والحرارة.

صناعة المطاط:

لقد جاء المطاط أصلاً من أمريكا الجنوبية حيث أستخدمه سكانها المحليون لصناعة كرات ذات خواص ارتداد فائقة وهذه هى الصورة التى عرف بها كولومبوس المطاط، لقد أنقضت قرون ثلاثة قبل أن تكون لهذه المادة استخدامات تجارية فى أوروبا وكان أول أستخدام لها هو مسح كتابات قلم الرصاص العادى، ثم جاءت بعد ذلك الأستخدمات التى أستفادت من مرونتها. يستحيل حتى الأن الأستغناء عن المطاط الطبيعى الذى يمثل نسبة (40 %) من الاستهلاك العالمى، ولا يمكن تعويضه بالمطاط الصناعى المستخرج من البترول. وقبل الحرب العالمية الثانية، كان المطاط الطبيعى يشكل 100 % من صناعة المطاط ثم بعد ذلك لم يستطع انتاج المطاط الطبيعى أن يغطى احتياجات دول العالم ومن ثم ظهرت وتطورت صناعة المطاط الصناعى، وأصبح مطاط الأستيرين بيوتادايين أكثر أنواع المطاط أنتاجاً بالأطنان ويتم انتاج المطاط الصناعى فى خطوتين الاولى بتحضير المونومير والثانية بلمرة المونومير.

عملية البلمرة الأسهامية: وفى عملية البلمرة الأسهامية التى تجرى عند درجة حرارة

5 مئوية تكون المواد الهيدروكربونية المراد بلمرتها مثل البوتادايين والأستيرين على هيئة مستحلب يحتوى على واحد من مكونتى المادة ذائباً فيها، أما الشق الثانى من المادة المنشطة فموجود فى المحلول المائى للمستحلب ويبدأ بالفعل المشترك للمواد المنشطة عملية البلمرة. ويمكن التحكم فى حجم جزىء البوليمر الناتج عن طريق إضافة بعض المواد. وللجزيئات الضخمة المشكلة بهذه الطريقة وهى جزيئات عملاقة بالغة الطول على هيئة فتيل له أفرع تسمى السلاسل الجانبية. وتتوقف عملية بلمرة المونوميرات بعد تفاعل حوالى 60 % من هذه المواد ويكون المنتج فى هذه المرحلة على هيئة عصارة شبيهه بعصارة المطاط الطبيعى، وعندئذ تفصل المونوميرات التى لم تتفاعل من هذه العصارة، و وتضاف المواد المثبته وتتخثر العصارة بعد ذلك بأضافة الأحماض والأملاح، ثم تغسل المادة الصلبة الناتجة وتجفف على مراحل متعددة. ولتحويل البونا الى منتجات مطاطية تعالج فى آلات العجن بإضافة مواد مختلفة تضبط قابلية المطاط للتشكيل، ومن هذه المواد الزيوت والبارافين والأحماض الدهنية والقار والبتيومين وأسود الكربون وأكسيد الخارصين والطباشير والسليكا والكاولين ومواد عضوية وغير عضوية مطحونة طحناً جيداً ويضاف للخليط فى الكبرته مادة مسرعة للكبرتة مثل (ميركابتو بنزوثيازول)، تترابط الجزيئات الخيطية فى شبكة ثلاثية الأبعاد يكون الكبريت فيها روابط الأتصال. وتسمى هذه العملية الترابط العرضى ونتيجة لذلك يفقد المطاط المصنع لدونته ويكتسب عوضاً عنه درجة عالية من المرونة، كما يكتسب خواص أخرى مثل مقاومة التآكل ويستخدم مطاط البونا فى صناعة اطارات السيارات وكثير من المنتجات الأخرى. وهناك أنواع أخرى كثيرة من المطاط الصناعى غير البونا منها بيربونان هيكار، كيموجوم، بوتابرين وهى مطاطات من نتريل البوتادين مقاومة للزيوت. وقد تم أثناء الحرب العالمية الثانية تطوير نوع من المطاط الصناعى أسمه المطاط الحكومى من نوع الأستيرين فى الولايات المتحدة واستخدامه على نطاق واسع ومن الأنواع الأخرى مطاط بيوتيل ونيوبرين.

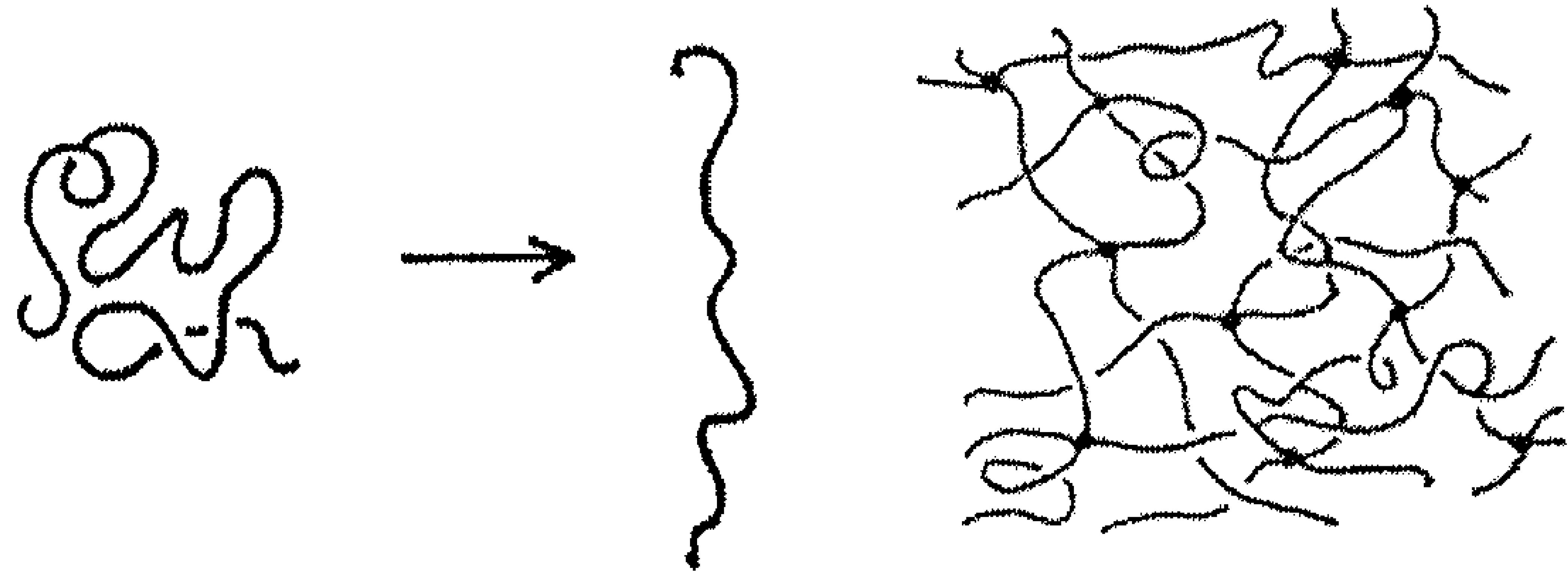
صناعة المطاط من زيوت الاسماك: أكدت الدراسات الحديثة أن ما يزيد عن ثلث الناتج العالمى من الأسماك يوجه لأغراض التصنيع ومن أهمها زيوت الأسماك منخفضة

الجودة التى تستعمل فى الطلاء وصناعة المطاط الصناعى وأحبار الطباعة والراتنجات والتشحيم والصابون والمنظفات وأدوات التجميل والمبيدات. وتحتوى قشور السمك وكذلك القشريات البحرية على مادة الكيتين وهى عبارة عن مادة من السكريات العديدة التى توجد فى الماء نتيجة لتحلل القشور طبيعياً، وهى مادة تستخدم فى العديد من الأغراض الطبية والصناعية والزراعية. وتنتج كل من اليابان وأمريكا هذا المركب بشكل تجارى تحت اسم شيتازين، حيث يستخدم فى صناعة خيوط الجراحة وكرقع للجلد وفى صناعة المستحضرات الطبية وكلاصق طبى للحروق.

المطاط الاسفنجى: ينتج المطاط الأسفنجى عادة من العصرة بأضافة بعض المواد لها لتحويلها الى عصارة رغوية مليئة بالفراغات، تتم كبرتتها بعد ذلك، ويمكن لصق بعض خلائط المطاط بالمعادن لتحقيق أرتباط دائم بينهما. ويحتوى المطاط اللين على15–55 % من الكبريت والمطاط المقسى على 15 – 30 %. وعندما يتطلب الأمر أكساب المنتجات المطاطية صفات خاصة مثل المقاومة العالية للأنتفاخ فى المحاليل العضوية، أو لتأثير الضوء أو درجات الحرارة العالية، فقد يكون من الضرورى استخدام أنواع معينة من المطاط الصناعى مثل مطاط بيربيونان أو بوتيل.

بنية البوليمرات: تعتمد البنية الهندسية للسلاسل البوليمرية على نوع الروابط التى تربط الذرات فى السلسلة البوليمرية، ولعل وجود الأيزوميرات الفراغية، أى وجود تراكيب cis وtrans فى السلاسل البوليمرية هو أبسط مثال على ذلك. وقد تأخذ السلاسل البوليمرية وضعيات هندسية مختلفة بسبب الدوران حول الرابطة المنفردة، وخاصة عندما يكون البوليمر على هيئة محلول أو مصهور. إن أمكانية حدوث الحركة الموضعية لبعض أجزاء السلاسل البوليمرية وظهور الوضعيات الهندسية المختلفة للسلاسل البوليمرية تحدد طبيعة خواص البوليمر الفيزيائية والميكانيكية كمرونة المطاط وصلادة بعض البوليمرات الأخرى، وما تقسية المطاط (الفلكنة) لغرض زيادة صلادتة وتقليل مرونة إلا مثالاً لتقييد حرية حركة السلاسل البوليمرية. وتعتمد الحركة الموضعية للسلاسل البوليمرية اعتماداً كلياً على درجة الحرارة، فلو تصورنا مثلاً مصهور بوليمر معين، حيث تكون السلاسل

البوليمرية فى المصهور حرة الحركة، ولهذا السبب يكون المصهور فى هيئة سائل لزج قابل للحركة والتنقل، ويستفاد من هذة الخاصية فى تصنيع البوليمرات وذلك بتحويلها إلى مصهور، بتأثير التسخين المنتظم ثم ضغط المصهور إلى قوالب التشكيل، وعند تبريد مصهور البوليمر يأخذ البوليمر شكل قالب التشكيل وتسمى هذة الطريقة من التصنيع بالقولبة. وعند خفض درجة حرارة المصهور تتقيد حرية الحركة الأنتقالية للسلاسل البوليمرية وتصبح مقتصرة على الحركة الموضعية للسلاسل كحركة بعض المجاميع المعوضة وحركة نهايات السلاسل البوليمرية. ويرافق هذة التحولات تغيرات كبيرة فى صفات البوليمر الفيزيائية والميكانيكية حيث يتحول البوليمر من مصهور لزج إلى مصهور صلب قوى، وتسمى درجة الحرارة التى يحدث عندها هذا التغير بدرجة الأنتقال الزجاجى Tg، وعندما تنخفض درجة الحرارة دون درجة الأنتقال الحرارى تتقيد الحركة الموضعية لأجزاء السلاسل البوليمرية والمجاميع المعوضة فيتحول إلى مادة صلدة هشة. وأما عندما يكون البوليمر فوق درجة انتقالة الزجاجى فيمتاز بالمرونة. ويمكن ملاحظة هذة التغيرات مع المطاط، على سبيل المثال، لو اخذنا المطاط البيوتيلى مثلاً، الذى تبلغ درجة انتقالة الزجاجية 50 – Tgم5 ففى درجة حرارة الغرفة 25م5 يكون مرناً مطاطياً لأن هذة الدرجة الحرارية تكون فوق درجة انتقالة الزجاجية، ولكن عند تبريدة بواسطة النيتروجين المسال إلى – 100م5 يتحول هذا المطاط إلى مادة هشة قصيفة سهلة التكسر ويفقد الصفات المطاطية تماماً. وتحدث ظاهرة لبعض البوليمرات عند تبريد مصهورها بشكل بطىء تسمى التبلور، ولكن يشترط وجود متطلبات معينة لحدوث التبلور مثل الأنتظام الفراغى للوحدة المتكررة، وخطية السلاسل البوليمرية، وطبيعة المجاميع المعوضة على سلسلة البوليمر. ويحدث التبلور فى البوليمرات على هيئة مناطق متبلورة موزعة بين المناطق غير المتبلورة amorphous regions ولايأخذ التبلور أشكالاً هندسية ثابتة كما هو ملاحظ مع بلورات المركبات العضوية وغير العضوية البسيطة.



شكل (23) شبكة التركيب المطاطى   شكل (24) تشوية فى سلاسل المطاط.

القوى الجزيئية فى البوليمرات: intermolecular forces in polymers

يوجد نوعان من الأرتباطات او القوى بين جزيئات البوليمرات وهما:

النوع الأول: هى الروابط الأولية وهى المسئولة عن ربط الذرات المكونة للسلاسل البوليمرية مع بعضها، وتمثل الروابط التساهمية covalent bonds الغالبية المطلقة فى معظم البوليمرات، وهذة الروابط هى التى تربط الوحدات التركيبية مع بعضها.

النوع الثانى: عبارة عن قوى ثانوية توجد بين السلاسل البوليمرية، أو بين أجزاء السلسلة الواحدة. ولهذة القوى تأثير بليغ على معظم خواص البوليمرات الفيزيائية والميكانيكية. وهناك نوع أخر من الأرتباطات ناتجة عن التشابك الفيزيائى e-tanglement للسلاسل البوليمرية الطويلة.

الرابطة التناسقية فى البوليمرات: co-ordination bonds

توجد فى بعض البوليمرات غير العضوية والشبة عضوية نوع من الروابط التناسقية والتى تنتج عن طريق هبة أحدى الذرتين المرتبطتين بالرابطة بزوج من الألكترونات إلى الذرة الأخرى.

الرابطة الآيونية فى البوليمرات: ionic bonds

الروابط الآيونية غير مألوفة عادة فى البوليمرات عدا فى حالة استعمال بعض الآيونات الثنائية التكافؤ بغرض تقسية البوليمرات (أى تشابك سلاسلها مع بعضها)، وخصوصاً بعض الراتنجات الطبيعية بغرض تكوين بوليمرات متشابكة عرضية



crosslinked polymers ، وقد أدخل هذا الصنف من الأرتباطات فى صنف من المواد تسمى الأيونومرات حيث تمتاز بصفات ممتازة مثل القوة والمرونة، وقابلية التلاصق الكبيرة، ومقاومتها للدهون، وهى تستعمل فى مجال تغليف الأغذية وكمواد لاصقة طبية plasters وفى صناعة الأحذية.

الروابط الفلزية فى البوليمرات: Metallic bonds in polymers

تعتبر الروابط الفلزية غير مألوفة حتى الأن فى مجال البوليمرات، ولكن تعتبر الروابط الموجودة فى المركبات العضوية المعدنية (فلز- مركب عضوى) الأساس فى إحدى الأصناف البوليمرية الهامة المعروفة ببوليمرات الميتالوسين، أى البوليمرات الفلزية المعدنية مثل بولى فيثالوسيانين.

القوى الثانوية الموجودة بين جزيئات البوليمرات:

توجد بين جزيئات البوليمرات قوى ثانوية تعرف بقوى فان دار فالز، ومن أهم أنواعها مايلى:

أ - **قوى الأستقطاب:** Dipole forces

تنجم هذة القوى عن وجود جزيئات مستقطبة، أو مجاميع مستقطبة فى سلسلة البوليمر، ويكون لمثل هذة الجزيئات أو المجموعات عزم قطبى dipole moment أى يكون لها قطبان مختلفى الشحنة، وهذا يؤدى إلى حدوث تجاذب بين الأقطاب المختلفة، ويعتمد هذا النوع من القوى على درجة الحرارة.

ب - **قوى الحث:** induction forces

يعود مصدر هذة القوى إلى وجود مجاميع مستقطبة فى سلسلة البوليمر، حيث تؤثر هذة المجاميع على مايحيط بها من الجزيئات أو المجاميع الغير مستقطبة فتؤدى إلى حدوث استقطاب جزئى فى هذة الجزيئات او المجاميع. ولاتعتمد قوى الحث على درجة الحرارة.

ج - قوى الأنتشار: Dispersion forces

يرجع مصدر هذا النوع من القوى إلى تغيير العزم القطبى للجزيئات أو المجاميع الموجودة فى الجزيئات مع الزمن، إلا أن محصلة العزم القطبى تكون مساوية للصفر، ويرجع سبب هذا التغيير فى العزم القطبى إلى الوضعيات الألكترونية المختلفة التى تتخذها الألكترونات حول نواة كل ذرة لأن هذا يؤثر على توزيع القيمة الألكترونية للذرات المجاورة والذى يؤثر على حصول قوى تجاذب تسمى بقوى التجاذب الأنتشارية. إن هذا النوع من القوى موجود فى معظم الجزيئات، إلا أن هذة القوى تختفى فى حالة وجود مجاميع او جزيئات مستقطبة قوية، وإن هذة القوى الأنتشارية لا تعتمد على درجة الحرارة.

د - الروابط الهيدروجينية:

توجد هذة الروابط بين الذرات المرتبطة بذرة هيدروجين وذرة حاوية على مزدوج الكترونى ويكون الأرتباط من خلال ذرات الهيدروجين. قد تنشأ الروابط الهيدروجينية بين مجموعتين فعالتين فى نفس الجزىء وتدعى حينئذ بالروابط الهيدروجينية ضمن الجزىء، أو تكون الروابط الهيدروجينية بين مجموعتين فعالتين موجودتين على جزيئين مختلفين وتسمى حينئذ بالروابط الهيدروجينية بين الجزيئات. ومن أهم المجاميع القادرة على تكوين الروابط الهيدروجينية مجاميع الكربوكسيل(-COOH) ومجاميع الأميدات(-CONH2) والأمينات(- NH2 -) والهيدروكسيل(-OH) وغيرها. و لوجود هذة المجاميع المستقطبة المكونة للروابط الهيدروجينية تأثير كبير على صفات البوليمرات الفيزيائية والميكانيكية. وتتراوح طاقة الرابطة الهيدروجينية مابين (12.4 - 29.4 ،Kj/mol)).

تأثير القوى بين الجزيئات على خواص البوليمرات:

للقوى الجزيئية تأثير كبير على خواص البوليمرات الفيزيائية كدرجة الأنصهار ودرجة الأنتقال الزجاجى والزوجة، والذوبان والثبات الحرارى والتبلور وغيرها. يعبر عن هذا مقدار القوى الجزيئية فى البوليمرات بدلالة طاقة التماسك cohesive e-ergy والتى تعرف بأنها كمية الطاقة اللازمة لأبعاد جزىء من المادة فى حالتها السائلة

أو الصلبة إلى موقع بعيد عن الجزيئات المجاورة وتكون هذة الطاقة مقاسة عادة بوحدة الحجوم، وتسمى فى هذة الحالة بطاقة التماسك،أو كثافة طاقة التماسك، وتكون هذة الطاقة عادة مكافئة لحرارة التبخر بالنسبة للمواد السائلة ومكافئة لحرارة التسامى بالنسبة للمواد الصلبة. وتختلف طاقة التماسك بالنسبة للبوليمرات نسبياً عما هو للمركبات البسيطة لأن البوليمرات تمتاز عادة بأوزانها الجزيئية العالية، لذلك تكون طاقة التماسك للجزىء الواحد كبيرة جداً حتى أكبر من طاقة الروابط الأساسية الموجودة فى سلسلة البوليمر، وعلية يبدأ جزىء البوليمر بالتفكك قبل أن يتطاير وينفصل عن الجزيئات الأخرى. ولطاقة التماسك فى البوليمرات تأثير كبير على درجة أنصهار البوليمر ودرجة انتقالة الزجاجى.

ويوضح الجدول التالى رقم(5)

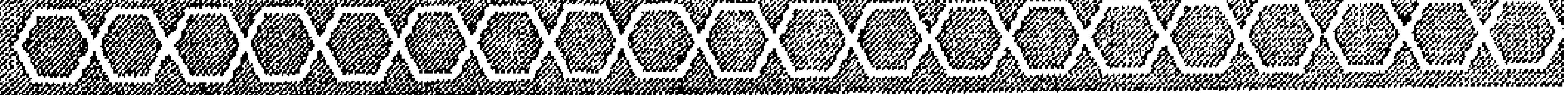
اعتماد بعض الخواص الفيزيائية على كثافة طاقة التماسك

اسم البوليمر	وسيط الأذابة(كثافة طاقة التماسك)δ	درجة الأنتقال الزجاجى Tg °م	درجة الأنصهار البلورية Tm °م
بولى ايثيلين	7،9	-125	141
بولى بروبيلين	8	-20	165
بولى كلوريد الفينيل	9،5	87	190
بولى ايزوبيوتيلين	7،8	-50	10
بولى ايزوبين (سيس)	8،1	-72	28
بولى ستيرين	8،6	100	239
بولى ميثيل ميثا أكريلات	9،1	105	----
بولى تير فيثالات الأيثيلين	10،7	69	267
نايلون66-	13،6	50	265
بولى اكريلونيتريل	15،4	120	317

يمكن حساب كثافة طاقة التماسك للبوليمرات من حاصل جمع كثافة طاقة التماسك للمجاميع المكونة لسلسلة البوليمر، ويمكن تعيينها عملياً باعتبارها مساوية لكثافة طاقة تماسك المذيب القادر على إحداث انتفاخ للبوليمر. ويعبر عادة عن قيم كثافة طاقة التماسك بدلالة وسيط الأذابة solubility parameters والذى يرمز لة بالرمز δ حسب العلاقة التالية: δ=(كثافة طاقة التماسك)1/2.

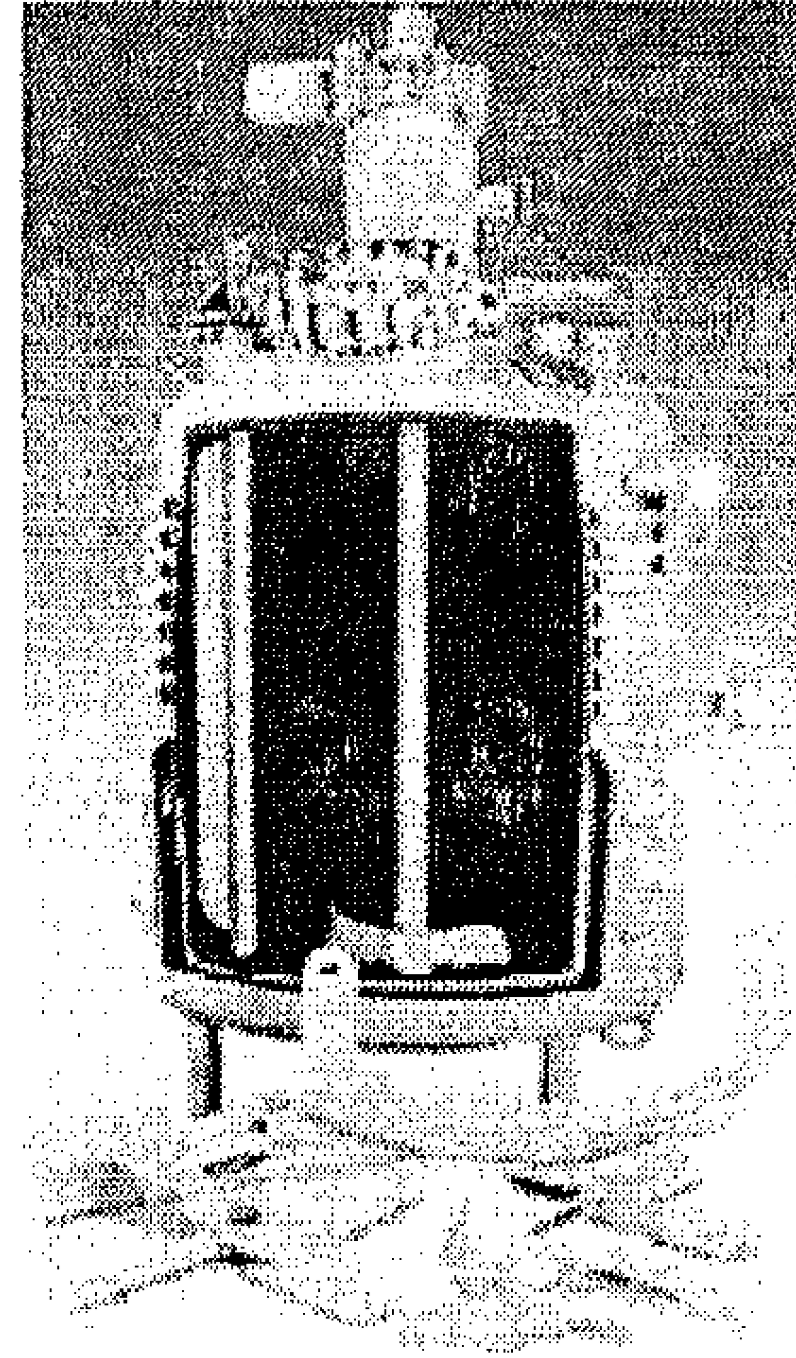
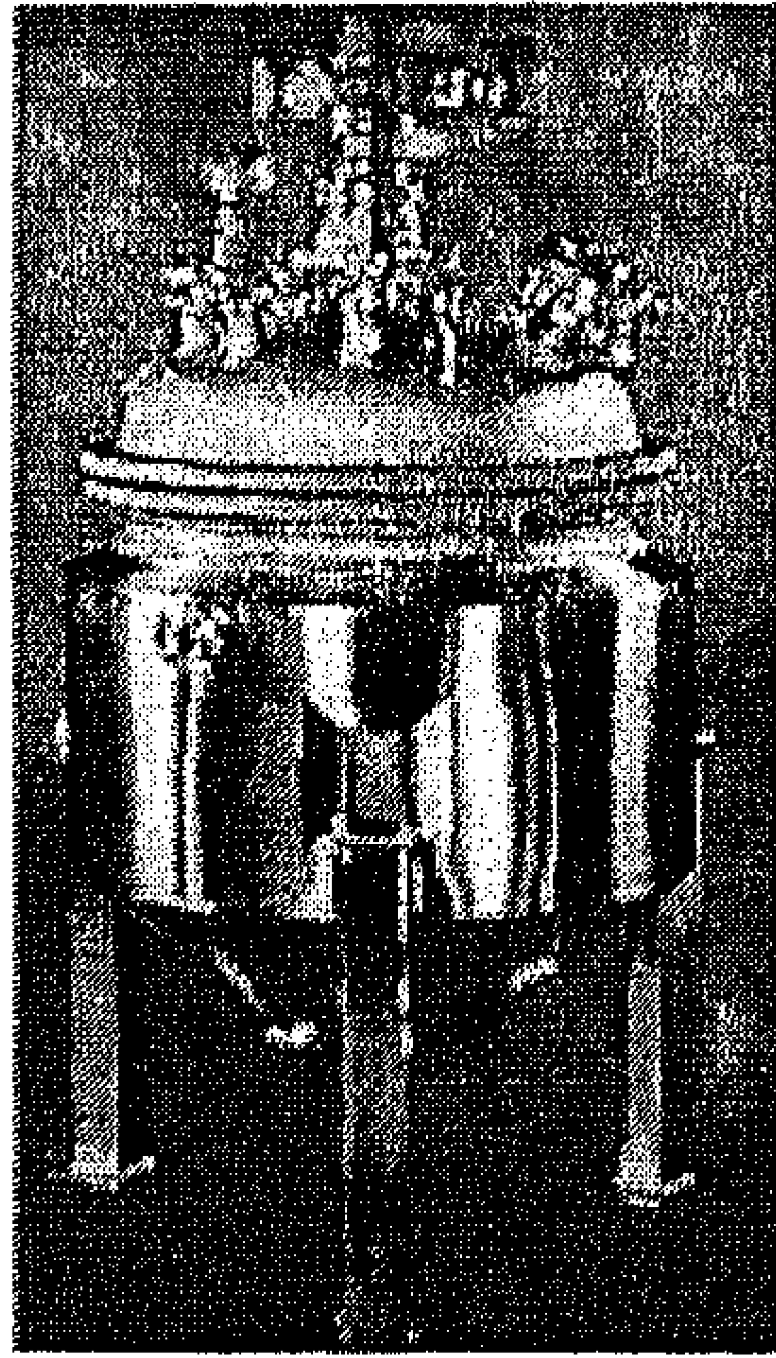
ويلاحظ من الجدول أن للبوليمرات المطاطية كثافة طاقة تماسك منخفضة نسبياً، أى أن القوى الجزيئية فى هذة البوليمرات ضعيفة نسبياً، أو أن للجزىء حرية حركة موضعية أكثر. أما بالنسبة للبوليمرات البلاستيكية الصلدة فتكون كثافة طاقة التماسك لها أعلى نسبياً، أى تكون سلاسل البوليمر أقل مرونة. وبالنسبة للبوليمرات الثلاث الأخيرة فإن طاقة التماسك عالية جداً بسبب وجود مجاميع مستقطبة فى هذة البوليمرات. وتمتاز هذة البوليمرات بالقوة والمتانة، وبالتالى فهى ملائمة لصناعة الألياف الصناعية التى تتطلب مثل هذة الخصائص.

الآثار الضارة للبوليمرات: إلى جانب الوجة المشرق للمواد البلاستيكية وما أضفتة على حياتنا وحضارتنا من متعة ورخاء، فإن لها وجهاً أخر هو الوجة السلبى ويتجلى هذا فى كون البوليمرات التركيبية أحد عوامل تلوث البيئة نتيجة عدم أمتلاك الأحياء الدقيقة الموجودة فى التربة لأنزيمات تمكنها من تفكيك تلك البوليمرات لأن هذة الأخيرة ببساطة لم تظهر إلى الوجود بطرق وعمليات طبيعية. وهكذا فإن تراكم هذا الكم الهائل من البوليمرات كل يوم دون تحلل وتفسخ يمثل مشكلة بيئية تتفاقم بإستمرار، وسوف نتعرض لهذا الموضوع فى فصل مستقل بعنوان البوليمرات القابلة للتحلل البيولوجى، وهو أحد الحلول لهذة المشكلة.



المفاعلات الكيميائية: تختلف المفاعلات الكيميائية من حيث حجمها وطريقة تشغيلها وشكلها الهندسى، ويمكن تقسيمها إلى ثلاثة أقسام يمكن تصنيف المفاعلات على أساسها.

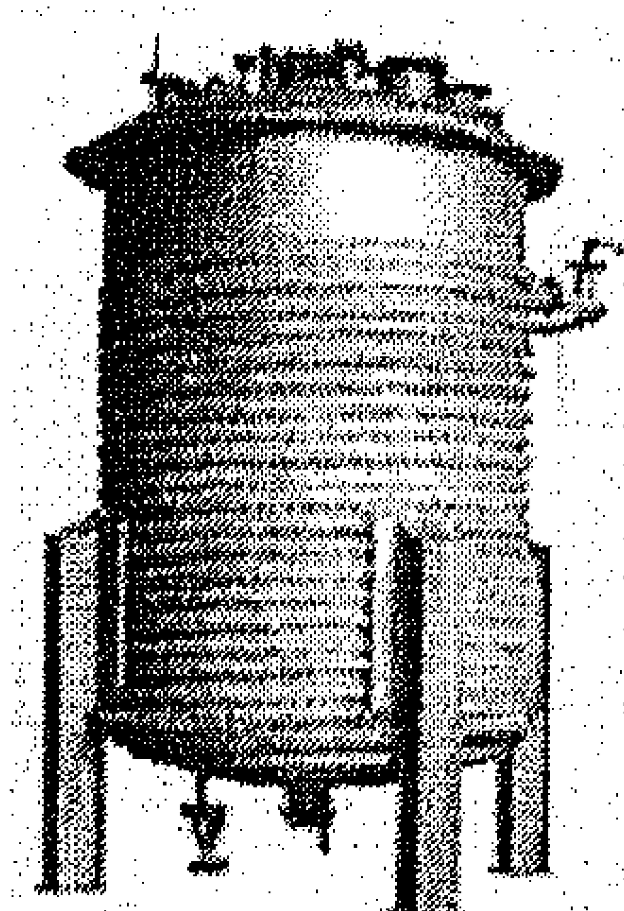
أولاً: التقسيم طبقاً لطريقة تشغيل المفاعل: بصفة عامة تعمل المفاعلات بالطريقة الدفعية (نظام الوجباتBatches) حيث يستخدم المفاعل الدفعى لمستويات الأنتاج الصغيرة، أو لأجراء التفاعلات الجديدة معملياً، أو لأجراء العمليات التى يصعب إجراؤها بشكل مستمر كما هو الحال فى الصناعات الدوائية، أو الصناعات الكيميائية الحيوية. ويشحن المفاعل الدفعى فى البداية بالمواد المتفاعلة من فتحات مخصصة لذلك فى الجزء العلوى من جسم المفاعل. ويمكن الحصول على نسبة تحول كبيرة إلى نواتج إذا ترك المفاعل يعمل لفترة زمنية طويلة. وعادة مايكون المفاعل مزوداً بقلاب ميكانيكى لضمان إنتظام تركيز المواد المتفاعلة ودرجة الحرارة داخل المفاعل. وفى نهاية زمن التفاعل يتم تفريغ شحنة المفاعل، ثم ينظف ويعاد ملؤة بشحنة جديدة من المواد المتفاعلة لبدء دورة جديدة، ويتضح من هذا الوصف أن تركيز المواد المتفاعلة أو الناتجة من التفاعل يعتمد فقط على الزمن، كما يتضح كذلك أن معدل الأنتاج من المفاعل الدفعى يكون صغيراً نسبياً مع إرتفاع تكلفة التشغيل.

شكل (25) المفاعل الدفعى الذى يعمل بنظام الوجبات المتقطعة.

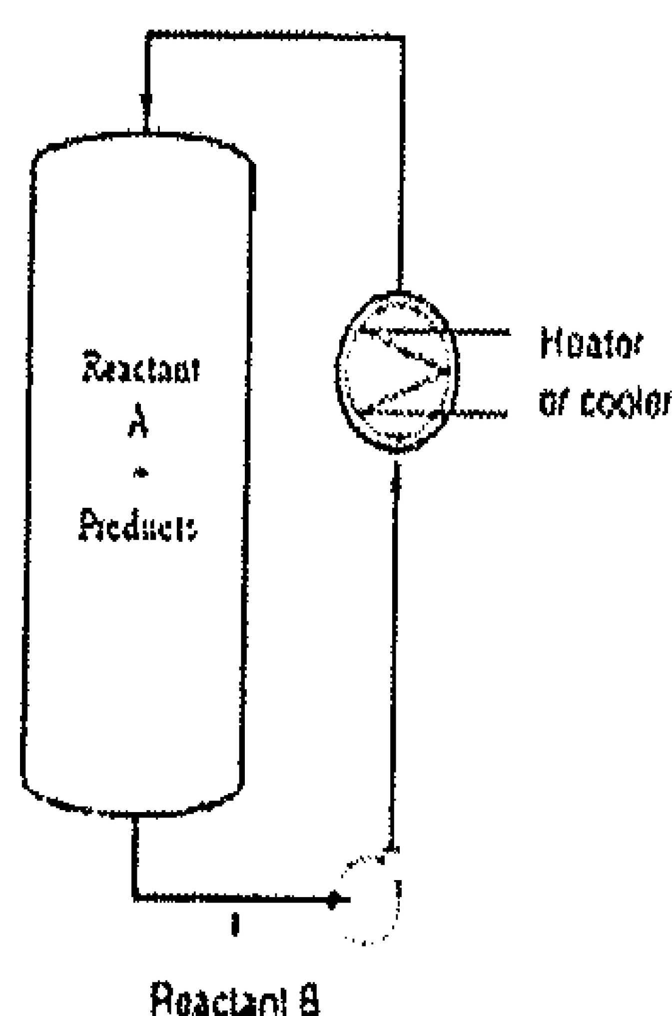
أما المفاعلات المستمرة فتسمح بالدخول المستمر للتغذية من المواد المتفاعلة إلى المفاعل والخروج المستمر للنواتج. ويتم تشغيل هذه المفاعلات فى الحالة المستقرة، حيث يكون

تركيز المواد المتفاعلة أو الناتجة ثابتاً مع الزمن ومعتمداً على الوضع داخل المفاعل فقط. ويسهل التحكم فى ظروف تشغيل المفاعلات المستمرة بصفة عامة، كما أنها تحقق أقتصاديات أفضل للعملية الكيميائية.



شكل (26) المفاعل المستمر

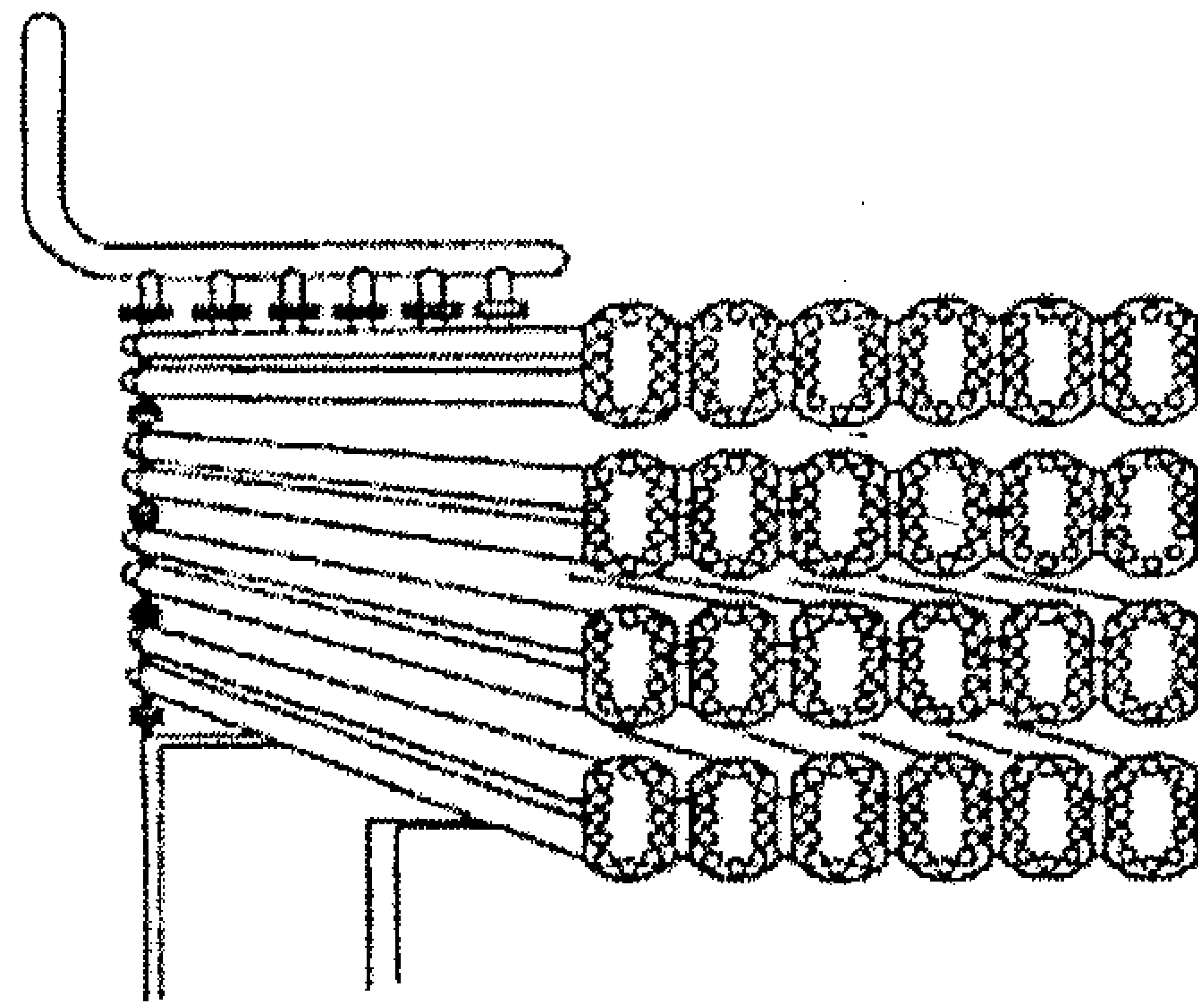
كما يوجد نوع ثالث من المفاعلات يجمع صفتى التشغيل السابقتين وهو المفاعل النصف دفعى، وهو يتمتع بميزة التحكم فى درجة حرارة المفاعل، وأيضاً التقليل من حدوث التفاعلات الجانبية غير المرغوب فيها، وذلك بالحفاظ على تركيز أحد المتفاعلات منخفضاً بالنسبة للأخر، حيث تغذى هذة المادة ببطء إلى المفاعل، بينما تشحن المادة الأخرى فى البداية داخل المفاعل. ويمكن أستخدام المفاعل النصف دفعى أيضاً فى إجراء التفاعلات ذات الطورين السائل والغازى.



شكل (27) المفاعل نصف الدفعى.

ويختلف الشكل الهندسى للمفاعلات المستمرة فإما أن يكون المفاعل من النوع المقلب المستمر، وهو عبارة عن خزان إسطوانى متسع مزود بقلاب ميكانيكى تضبط سرعتة

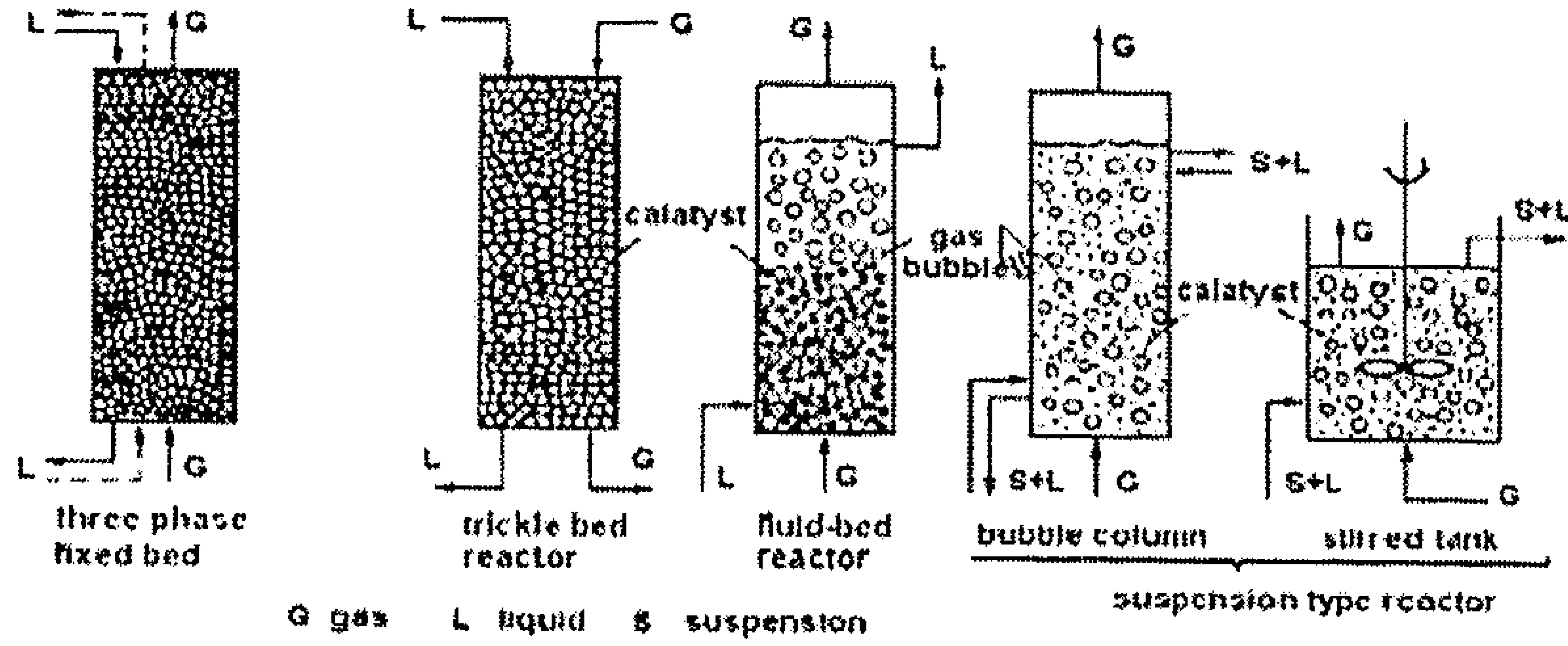
لأعطاء التقليب الجيد لوسط التفاعل، بحيث تكون درجة الحرارة وتركيز المواد المتفاعلة أو الناتجة منتظماً داخل المفاعل. ويستخدم هذا النوع من المفاعلات لأجراء التفاعلات الكيميائية فى الطور السائل نظراً للحاجة إلى التقليب القوى. ويتميز المفاعل المستمر بالقدرة على التحكم الجيد فى درجة الحرارة، ولكن من عيوبة إنخفاض درجة تحول المتفاعلات إلى نواتج بالنسبة لوحدة الحجم من المفاعل، لذا فمن الضرورى إستخدام مفاعل كبير الحجم للحصول على حصيلة جيدة من النواتج. أما النوع الثانى من المفاعلات المستمرة فهو المفاعل الأنبوبى وهو إما أن يتكون من أنبوبة واحدة إسطوانية الشكل طويلة نسبياً، أو من عدة أنابيب قصيرة مصفوفة على التوازى. وتستخدم المفالات الأنبوبية لأجراء التفاعلات الغازية. وهى تتميز بسهولة الصيانة، ولاتحتوى على أجزاء متحركة مثل القلاب، ولكن من عيوبها صعوبة التحكم فى درجة حرارة التفاعل، مع ظهور النقاط الساخنة داخل المفاعل فى حالة التفاعلات الطاردة للحرارة.



شكل (28) المفاعل الأنبوبى.

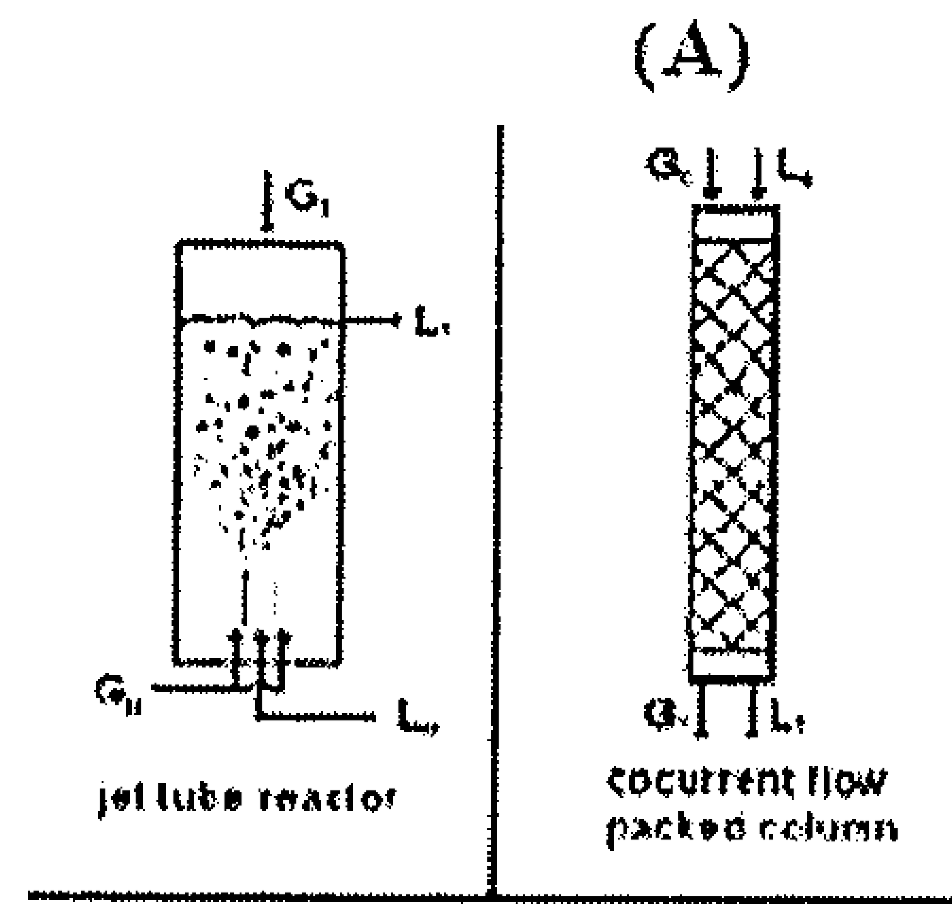
ثالثاً: طبقاً لعدد الأطوار الموجودة فى وسط التفاعل: قد يكون وسط التفاعل طوراً واحداً متجانساً، أو قد يكون مكوناً من عدة أطوار كالتفاعل بين مادة سائلة وغازية، كما فى حالة أكسدة الملوثات السائلة. وإذا لزم الأمر وجود عامل حفاز صلب لتنشيط التفاعل السائل فيمكن إستخدام مفاعل الوسط المعلق ذى الطورين، أو مفاعل الطبقة الثابتة. وتتم

تفاعلات البلمرة مثل إنتاج البولى إيثيلين فى مفاعل الوسط المعلق ذى الثلاثة أطوار. ويوضح الشكل التالى أنواع المفاعلات فى حال وجود أكثر من طور.



(A)

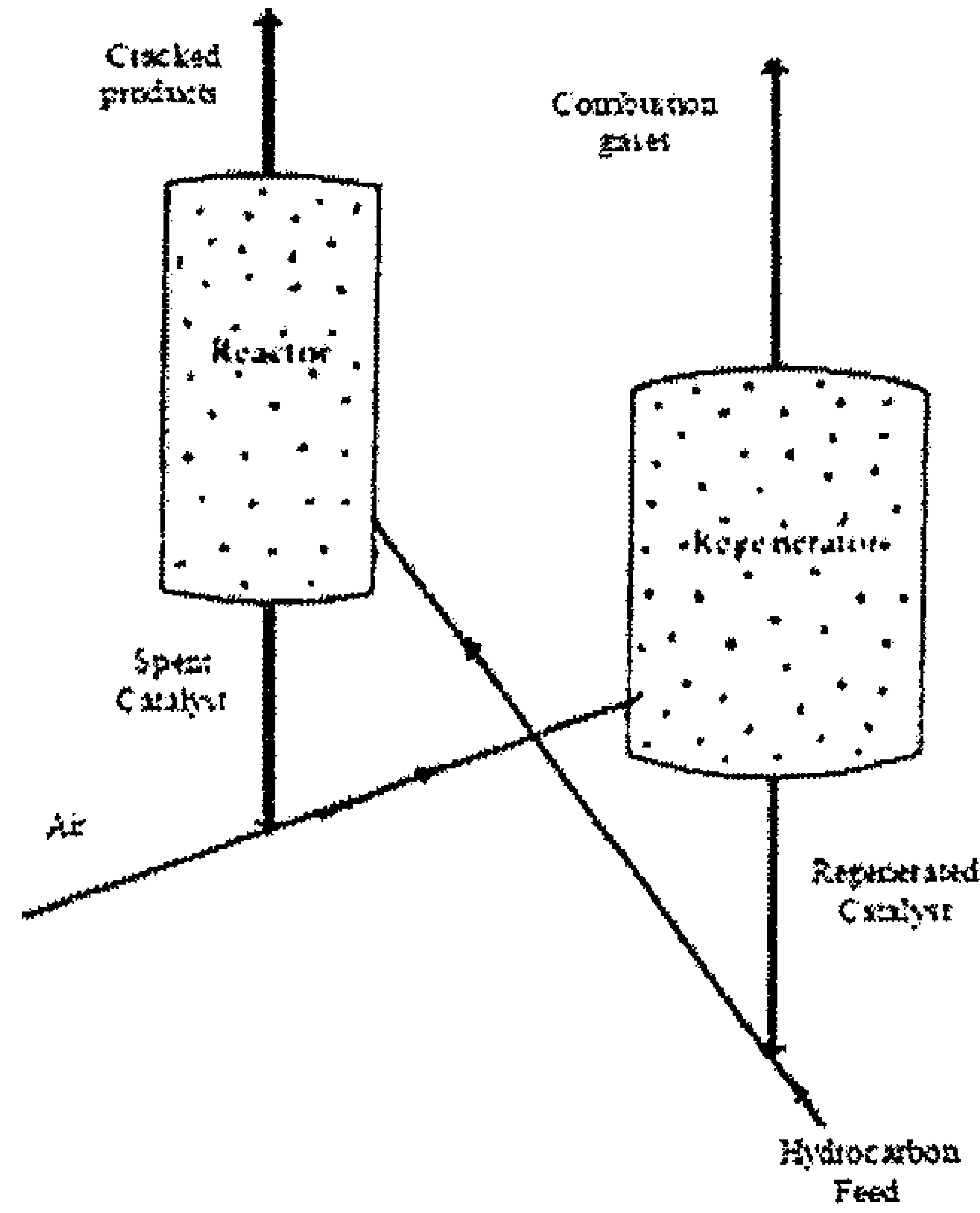
(A)



(B)

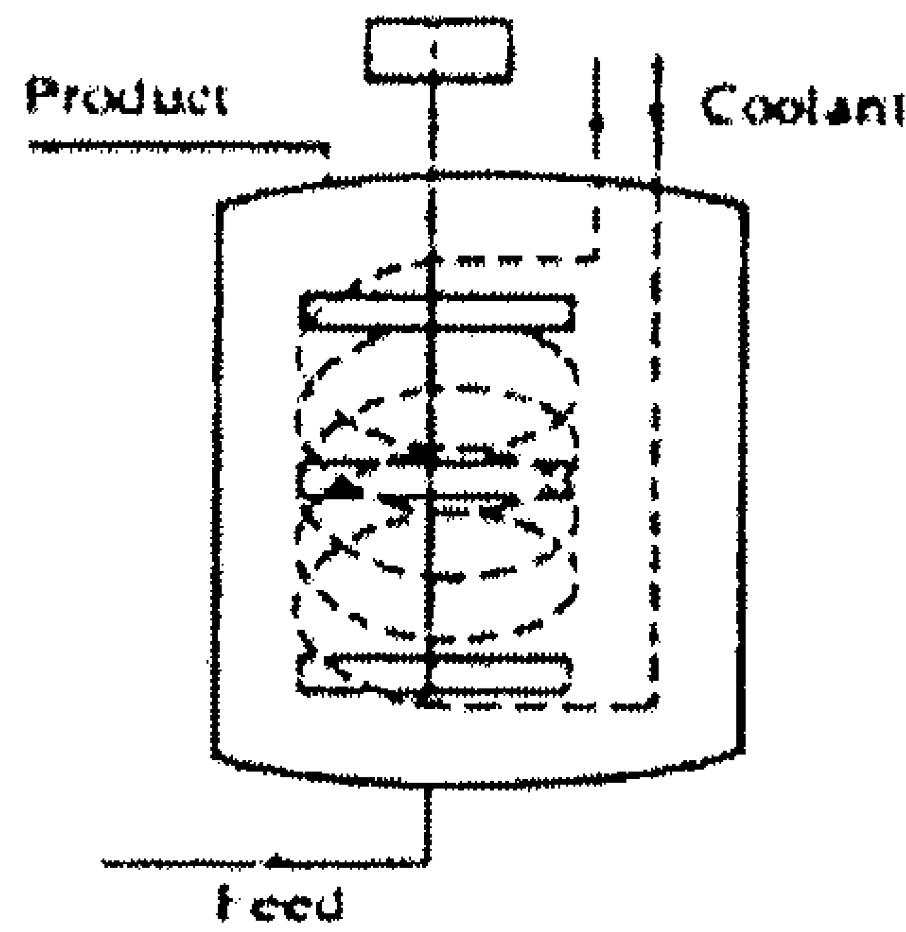
شكل (29) أ- المفاعل ذو الثلاثة أطوار. ب- المفاعل ذو الطورين.

كما يمكن أيضاً إستخدام المفاعل دى الطبقة المميعة fluidized bed reactor فى إجراء التفاعلات الحفزية حيث يتم تنشيط العامل الحفاز بسهولة دون الحاجة إلى إيقاف المفاعل، وذلك بإخراج العامل الحفاز على شكل دفعات من المفاعل وإدخالة إلى وحدة الأسترجاع، لحرق الكربون المترسب على سطحة، ثم إعادة العامل الحفاز مرة أخرى إلى المفاعل الأساسى.

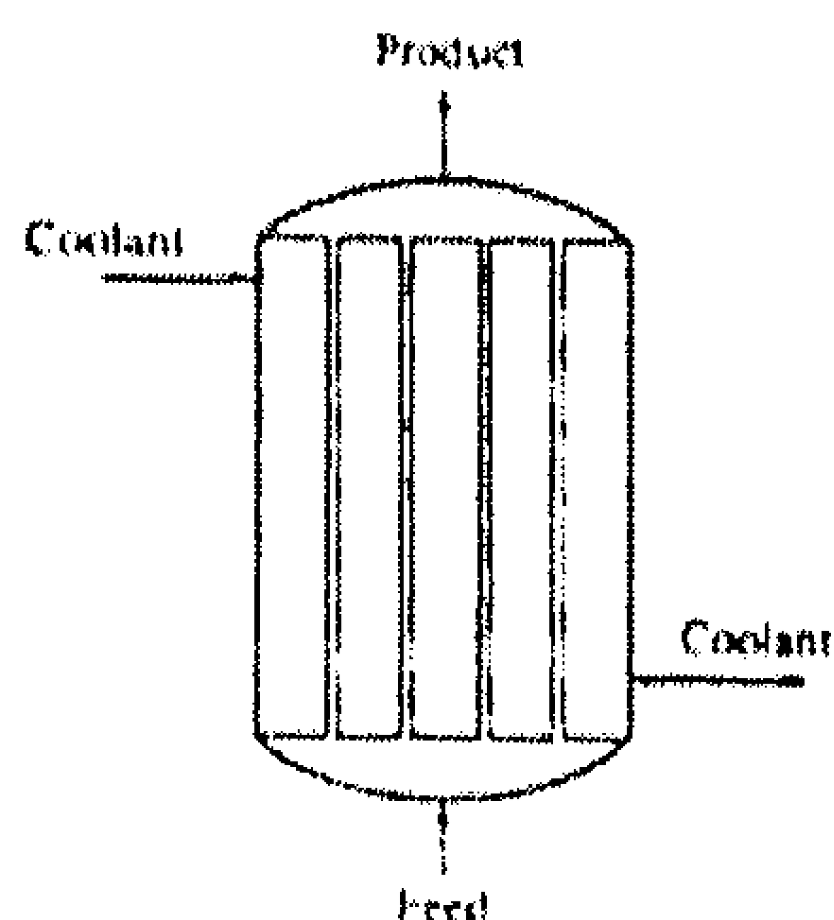


شكل (30) المفاعل ذو الحشوة المميعة.

نقل الحرارة من وإلى المفاعلات الكيميائية: لنقل الحرارة من وإلى المفاعلات الكيميائية دوراً هاماً إلى جانب العوامل الأخرى المذكورة سابقاً فى تحديد شكل المفاعل المرغوب فى إستخدامة لأجراء تفاعل ما وطريقة تشغيلة، تقنيات نقل الحرارة متنوعة حيث يمكن مثلاً تبريد محتويات مفاعل مقلب مستمر بواسطة ملفات تبريد حلزونية ذات مساحة كبيرة تمر بداخلها المادة المبردة. كما يمكن إستخدام غلاف خارجى لة عدد كبير من الأنابيب صغيرة القطر يمر داخلها وسط التبريد.

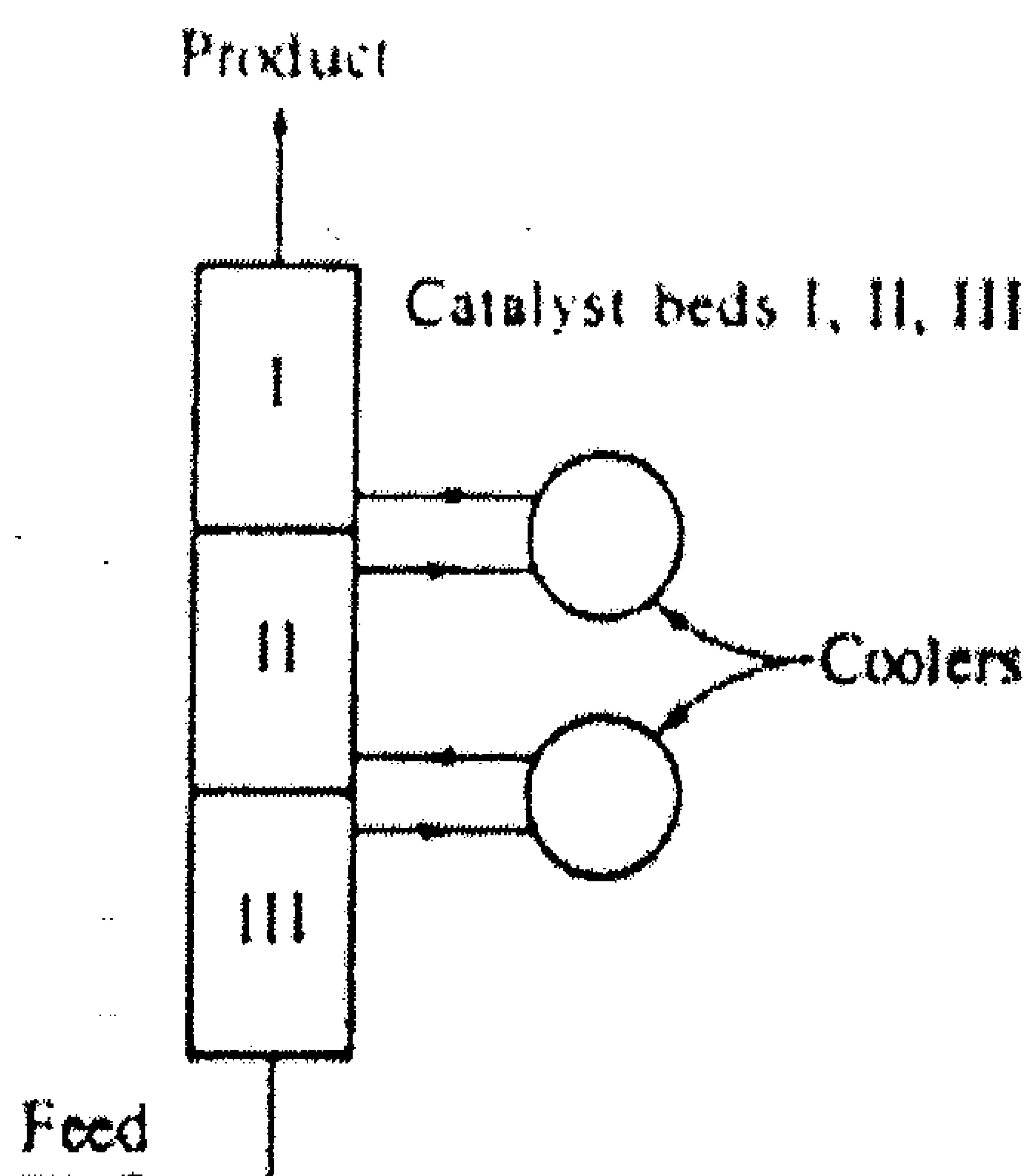


شكل (31) نقل الحرارة فى المفاعل المقلب.

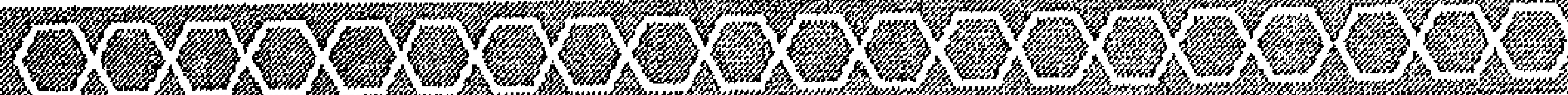


شكل (32) طريقة الغلاف الخارجى لنقل الحرارة فى المفاعلات الأنبوبية.

أما فى حالة التفاعلات غير المتجانسة التى تحدث فى مفاعل الطبقة الثابتة فيمكن نقل الجسم بتقسيم المفاعل إلى عدة مراحل، مع وضع مبادلات حرارية خارجية بين كل مرحلة وأخرى، حيث يتم إخراج وسط التفاعل ليبرد أو يسخن ثم يعاد إدخالة مرة أخرى إلى المفاعل وهكذا. ويحقق المفاعل ذو الطبقة المميعة أفضل الطرق لنقل الحرارة من أوساط التفاعلات غير المتجانسة، ويتمتع بثبات درجة الحرارة من مكان إلى أخر بداخلة.



شكل (33) نقل الحرارة فى المفاعلات ذات الطبقة الثابتة.



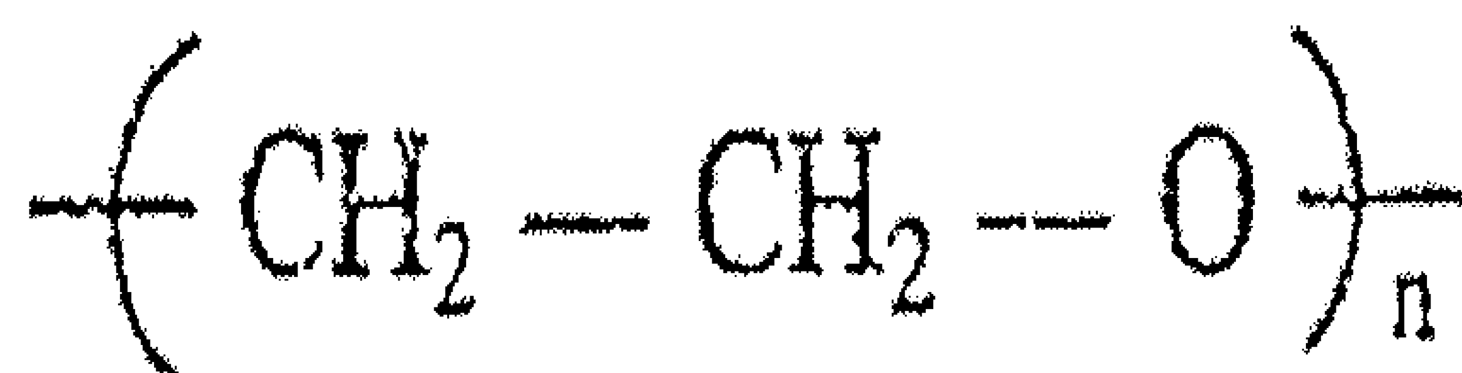
الفصل الثانى

تسمية البوليمرات

توجد أنواع مختلفة من التسمية للبوليمرات مستخدمة فى الوقت الحاضر، وتستخدم أسماء مألوفة منها على النطاق التجارى، وتستخدم الأخرى فى مجال العلوم الصرفة. وفيما يلى الطرق المختلفة المستخدمة فى تسمية البوليمرات.

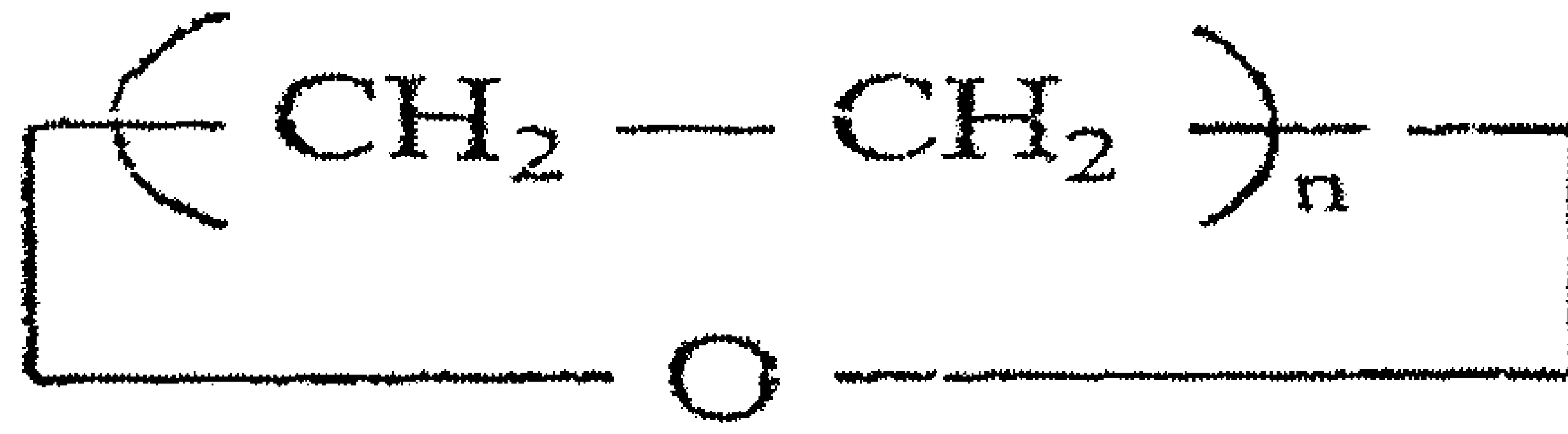
أولاً: التسمية المبنية على مصادر البوليمرات: تعتبر أبسط طرق التسمية وأكثرها استعمالاً، وخاصة لتسمية البوليمرات المحضرة من مونومير واحد. وفى هذة الطريقة يهمل ذكر المجاميع الطرفية فى الجزيئة البوليمرية، ولايشير هذا النوع من التسمية إلى طبيعة الجزيئات البوليمرية من حيث تشابكها cross linking أو تفرعها branching. وتسمى البوليمرات حسب هذة الطريقة باضافة مقطع بولىpoly- قبل الأسم العلمى للمونومير المتكون منة البوليمر. وعلى سبيل المثال، نجد أن البوليمرات المحضرة من الأيثيلين، البروبيلين، البيوتادايين، تسمى بالبولى ايثيلين، البولى بروبيلين، والبولى ستيرين، والبولى بيوتادايين على التوالى، مع ملاحظة وضع اسم المونومير بين قوسين إذا كان الأسم مركباً(مكون من أكثر من مقطع واحد)، أو معقداً لتفادى الأرتباك الذى قد يحدث عند تسمية بعض البوليمرات. وعلى الرغم من أن مثل هذا الغموض لايحدث عند تسمية البوليمر باللغة العربية، كما هو الحال عند تسمية المركب باللغة الأنجليزية، على سبيل المثال، مركب (polyethylene oxide))

قد يعنى أحد التركيبين التاليين:



$$-\left(CH_2 - CH_2 - O\right)_n-$$

أو:



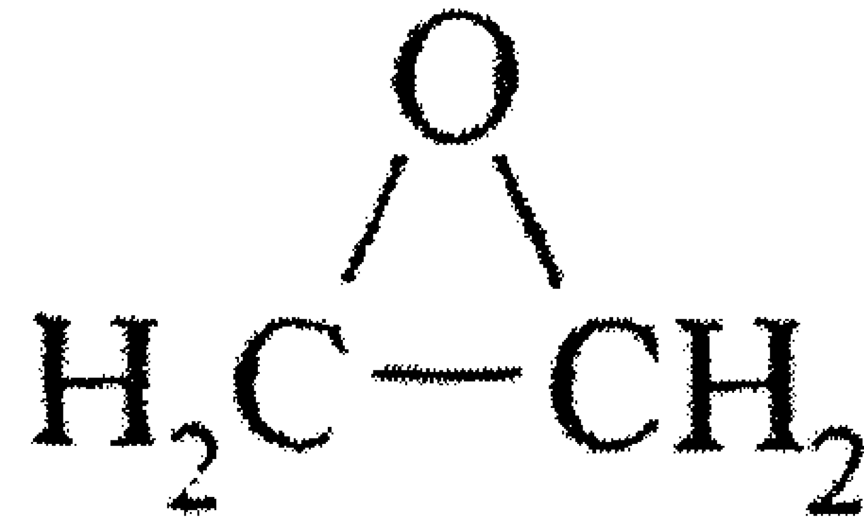
أما باللغة العربية فيكون لها اسمان متميزان كلياً حتى بدون وضع الأقواس، ولكن يجب وضع الأقواس فى حالة تعدد المقاطع فى اسم المونومير.

بولى ستيرين	$-\!\!\left(CH_2-\underset{C_6H_5}{\underset{\mid}{CH}}\right)_n\!\!-$
بولى(الفا ميثيل ستيرين)	$-\!\!\left(CH_2-\underset{C_6H_5}{\underset{\mid}{\overset{CH_3}{\overset{\mid}{C}}}}\right)_n\!\!-$
بولى (كحول الفينيل)	$-\!\!\left(CH_2-\underset{C_6H_5}{\underset{\mid}{CH}}\right)_n\!\!-$

مثال: البوليمر المجضر من6 –أمينو حامض الكبرويك(6 -aminocaproic acid) يسمى بولى (6 – أمينو حامض الكبرويك). ويلاحظ مدى بساطة التسمية سواء لبوليمرات الأضافة أو لبوليمرات التكثيف المتكونة من مونومير واحد. أما فى حالة تعدد المونوميرات التى يحضر منها البوليمر تصبح هذة الطريقة معقدة وغير مرغوبة، ولها عيوب عديدة مثل أنها صعبة وغير مفهومة، كما أن بعض البوليمرات تسمى نسبة إلى مونوميرات قد يبدو بأن المونومير محضر منها، إلا أنة محضر فى الحقيقة من مونوميرات أخرى، على سبيل المثال، يبدو أن كحول الفينيل vinyl alcohol محضر من كحول الفينيل، إلا أنة فى الحقيقة يحضر من خلات الفينيل لتكوين بولى خلات الفينيل، ثم يجرى للبوليمر تحلل مائى لتكوين بولى (كحول الفينيل).

تسمية البوليمرات الناتجة من التكثيف أو الأضافة: تتكون بعض البوليمرات من بلمرة مونومير معين بطريقة التكثيف، أو أنها تتكون من بلمرة مونومير أخر بطريقة الأضافة،

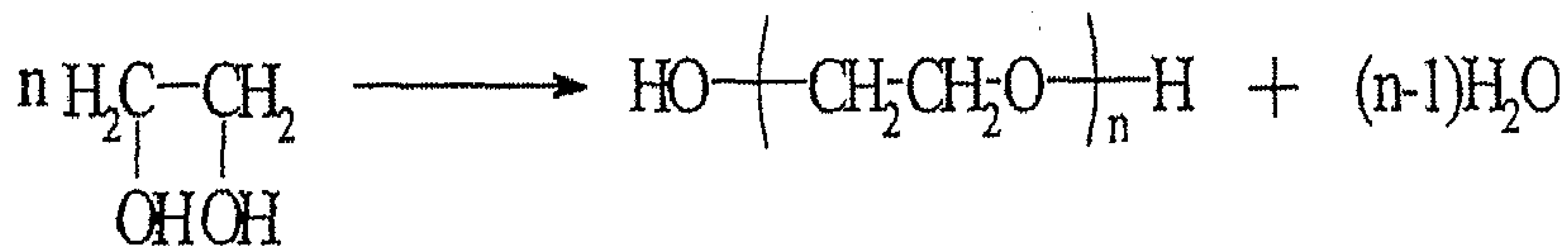
أى يمكن تحضير البوليمر من مونوميرين مختلفين ومثال ذلك البوليمر التالى:-- O-CH2- n (CH2) الذى يحضر منة بتفاعلات الأضافة التى تتم بطريقة فتح الحلقات، وعلى هذا الأساس يسمى بولى أوكسيران(polyoxiran) أو بولى (أوكسيد الأيثيلين)(poly(ethylene) oxide. أما عند اعتبارة مشتقاً من جلايكول الأيثيلين ethylene glycol بواسطة التفاعل الأتى:



poly (ethylene glycol)

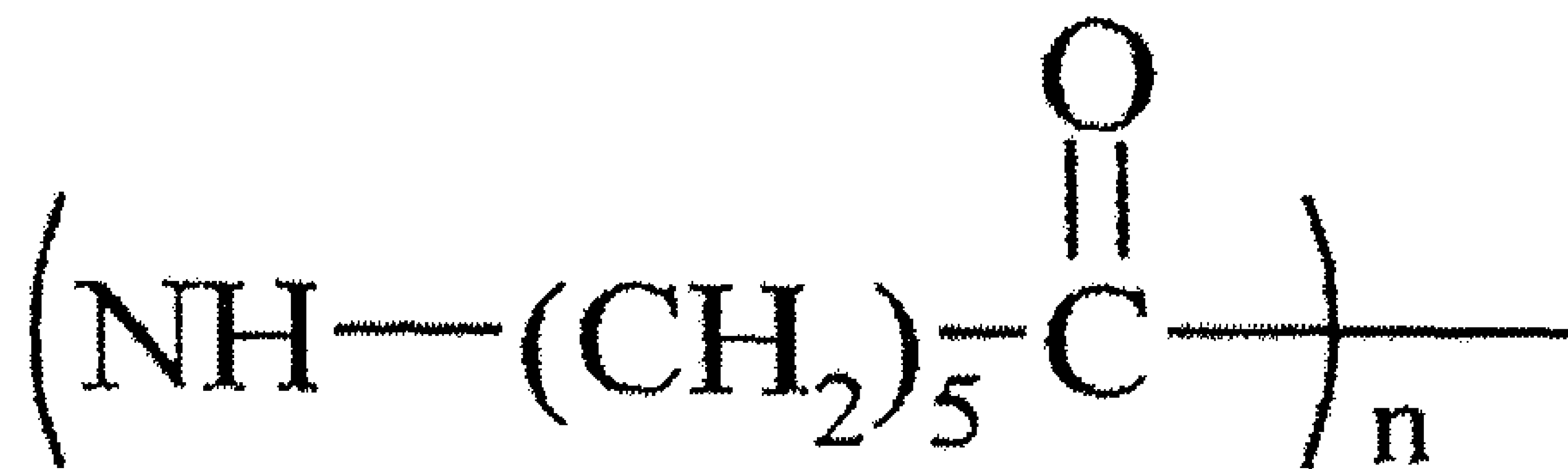
poly(1 ،2- ethylene diol)

وعلى هذا الأساس يسمى البوليمر:بولى (جلايكول الأيثيلين)،أو بولى (1 ،2 -ايثيلين دايول).

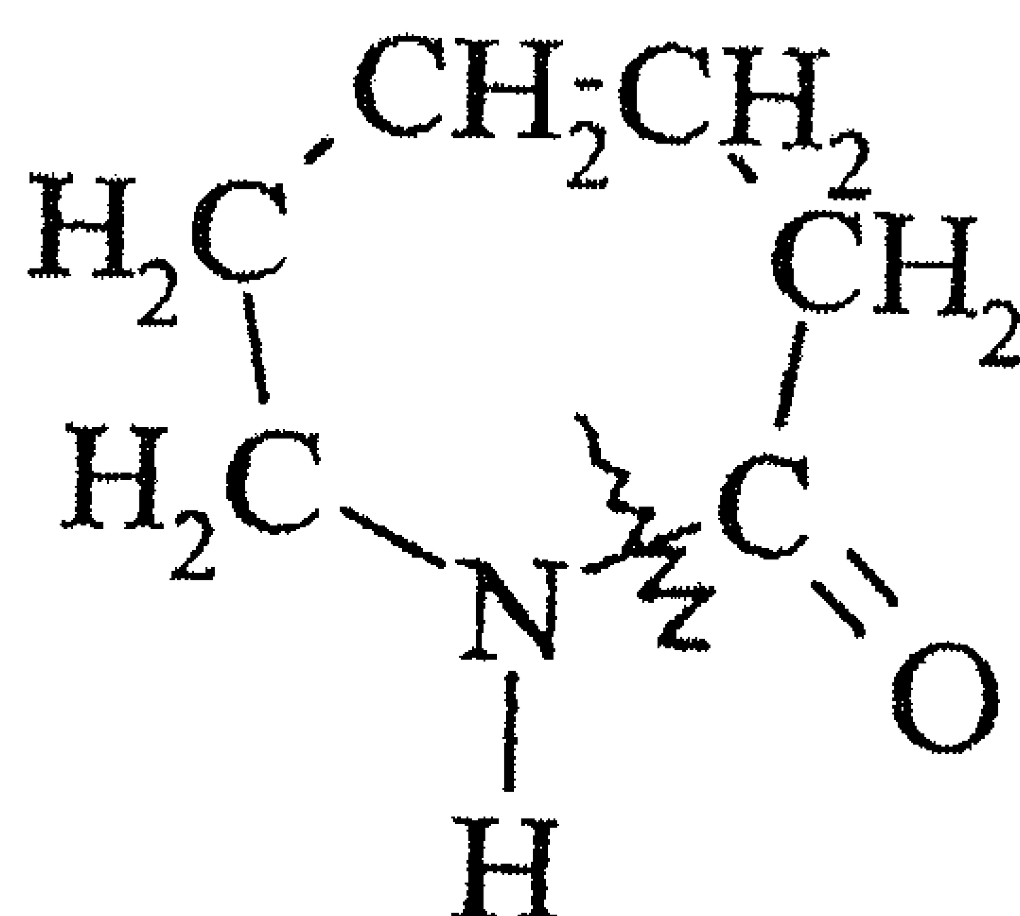


تسمية البوليمرات التكثيفية:

1 - يمكن تسمية البوليمرات التكثيفية وكأنها تكونت من انفتاح بعض التراكيب الحلقية المتكونة من المونومير، أو المونوميرات المكونة للبوليمر. ومن الأمثلة على ذلك البوليمر ذو التركيب التالى:

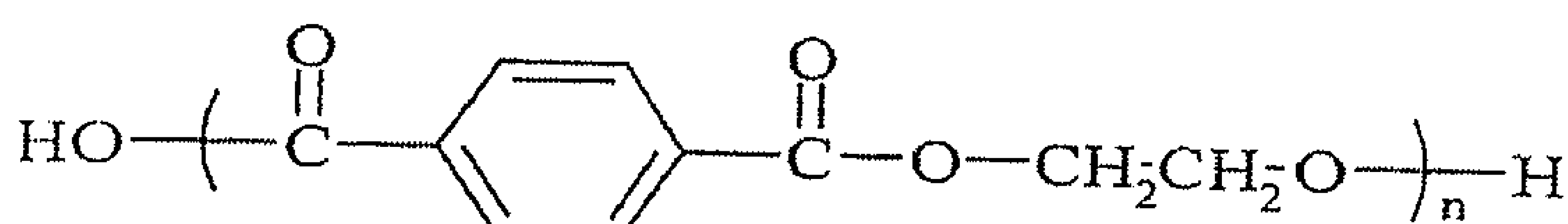


ويسمى بولى(٠ε -كابرولاكتام) .- poly - ε - caprolactam. وعند تسمية هذا البوليمر يفترض بأنة ناتج من أنفتاح الجزىء الحلقى التالى:

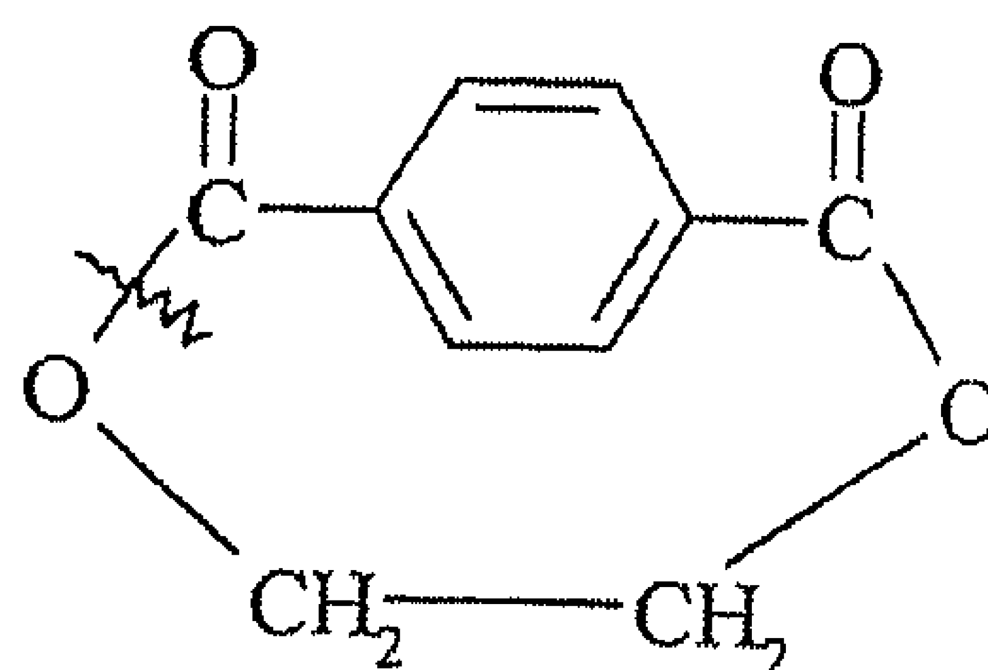


وهو يسمى.ε -كابرولاكتام . ε –caprolactam

وكذلك بالنسبة لتسمية البوليمر بولى (تير فيثالات الأيثيلين) ذو التركيب الكيميائى التالى:

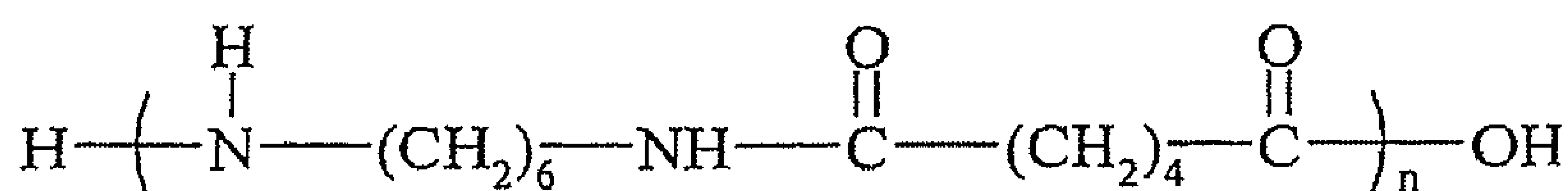


حيث يفترض عند التسمية بأن البوليمر تكون من انفتاح الأستر الحلقى (اللاكتون) ذو التركيب التالى:



تير فيثالات الأيثيلين ethylene terphthalate

2 –تسمى بعض البوليمرات التكثيفية الناتجة عن تكثيف مونوميرين أو أكثر بذكر اسم المونومير بعد كلمة بولى وبينهما المقطع كو-(co) كما فى المثال التالى:



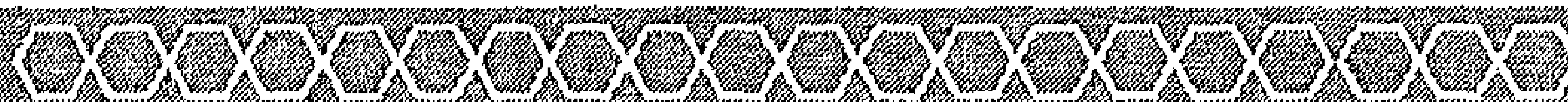
بولى (هكسا ميثيلين ثنائى أمين) – مشترك- اديبيل كلورايد.

Poly(hexamethylenediamine)-co-adiplychloride

تسمية الكوبوليمرات (البوليمرات المركبة) copolymers:

1 - تسمية الكوبوليمرات المتكونة عشوائياً:

تسمى البوليمرات المشتركة (الكوبوليمرات) المتكونة عشوائياً من بلمرة مونوميرين أو أكثر بذكر اسم المونوميرات بعد كلمة بولى وبينهما المقطع (co) ، على سبيل المثال، يسمى



البوليمر المتكون من الأستيرين والبيوتادايين كما يأتى:بولى ستيرين-مشترك-بيوتادايين poly(styrene -co- butadiene)

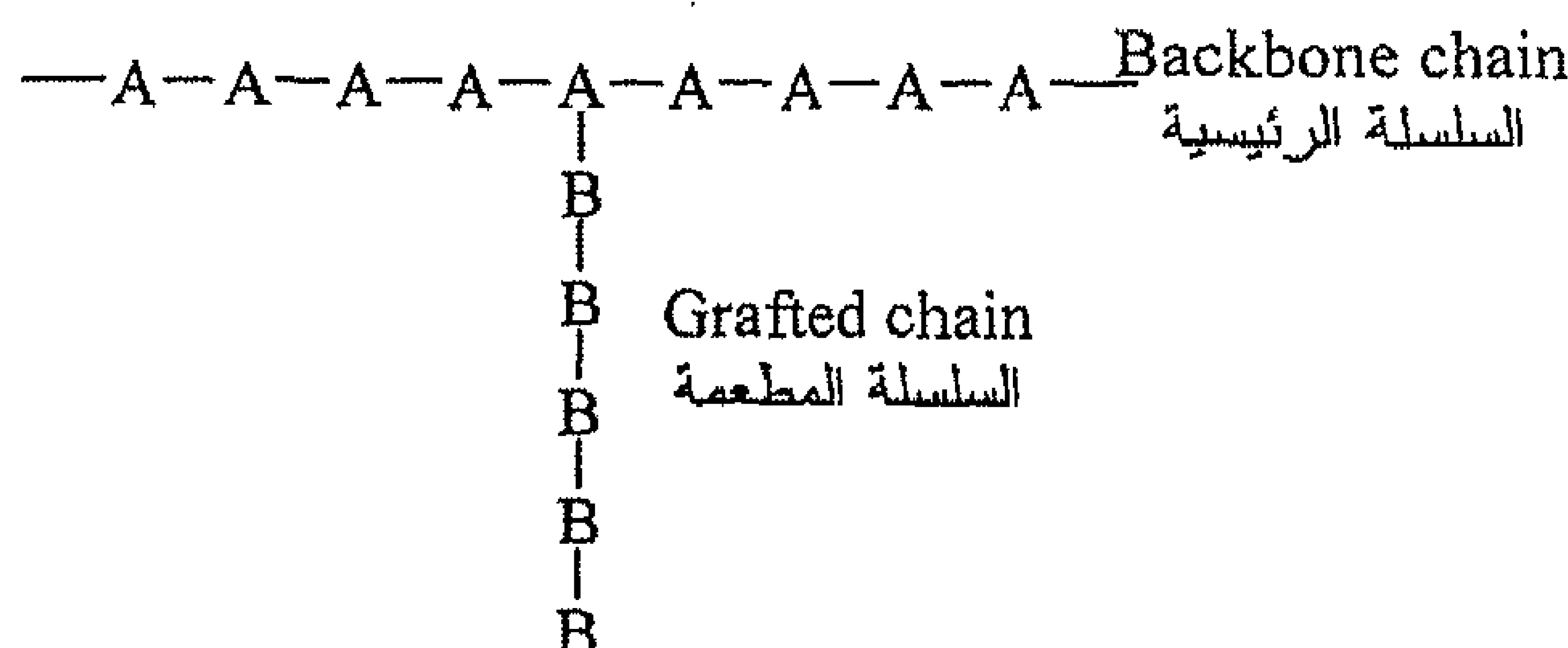
ويسمى الكوبوليمر المتكون من ميثيل أكريلات والسترين، كما يأتى:بولى (ميثيل ميثا اكريلات)- مشترك-ستيرين poly(methyl methacryate)-co-styrene، ويمكن تسمية الكوبوليمر المتكون من ثلاث مونوميرات أو أكثر بنفس الطريقة، على سبيل المثال، عند تسمية الكوبوليمر المتكون من الأستيرين والبيوتادايين والأكريلو نيتريل ويعرف تجارياً بأسم مطاط ABS كما يأتى: بولى (ستيرين-مشترك-بيوتادايين - مشترك- أكريلونيتريل)

2 - تسمية الكوبوليمرات المتناوبة:

تسمية الكوبوليمرات المتناوبةAlternating copolymer التى تتناوب فيها الكوبوليمرات فى السلسلة البوليمرية. تتبع نفس الطريقة المتبعة مع الكوبوليمرات العشوائية التكوين عدا استبدال المقطع(co)بالمقطع (alt) من المصطلح Alternating والذى يعنى متناوب وتسمى هذ الطريقة بطريقة كريسا، على سبيل المثال، يمكن تسمية الكوبوليمر المتكون من الأيثيلين وأول أوكسيد الكربون المتناوبان فى السلسلة البوليمرية كما يأتى:بولى (ايثيلين - متناوب - أول أوكسيد الكربون)(Poly(ethylene-alt- carbonmonoxide

3 - تسمية الكوبوليمرات المطعمة grafted copolymers:

يتكون البوليمر المطعم من مونوميرين أو أكثر، يكون أحدهما السلاسل البوليمرية الرئيسية، والأخرون يكونون فروعاً مرتبطة بالسلسلة الرئيسية كما هو مبين بالرسم التالى:



وعند تسمية هذة الكوبوليمرات يستبدل المقطع(co) بالحرف (g) وهو أول حرف من الكلمة (graft) التى تعنى مطعم، كما فى المثال التالى:بولى (ستايرين - مطعم-اكريلو نيتيريل)poly(styrene-g-acrylonitrile)

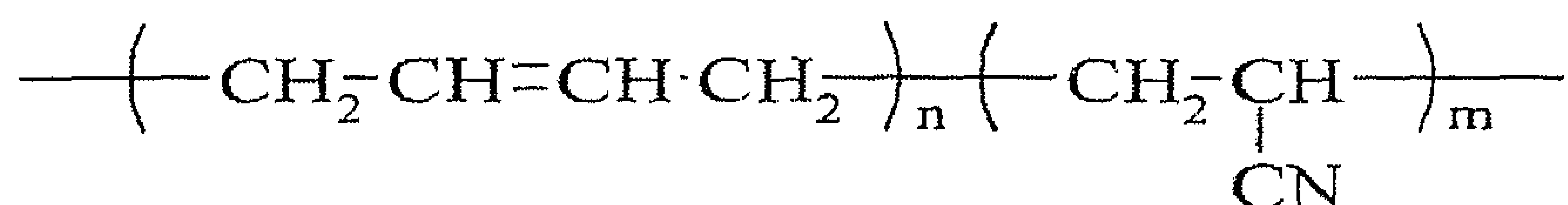
4 - **تسمية الكوبوليمرات المتكتلة** Block copolymers:

تتكون سلاسل هذة البوليمرات من كتل من المونوميرات المكونة لها مرتبطة بعضها مع البعض الأخر بروابط كيميائية كما هو مبين بالمخطط التالى:



$$—A—A—A—A—B—B—B—B—A—A—A—A—$$

وعند تسمية هذة الكوبوليمرات يستبدل المقطع(-co-) بالحرف(b) الذى مصدرة المصطلح (block) . ويمكن بالتالى تسمية كوبوليمر متكون من كتل من مونوميرين مثل الأكريلونيتريل والبوتادايين ولة التركيب الكيميائى التالى:

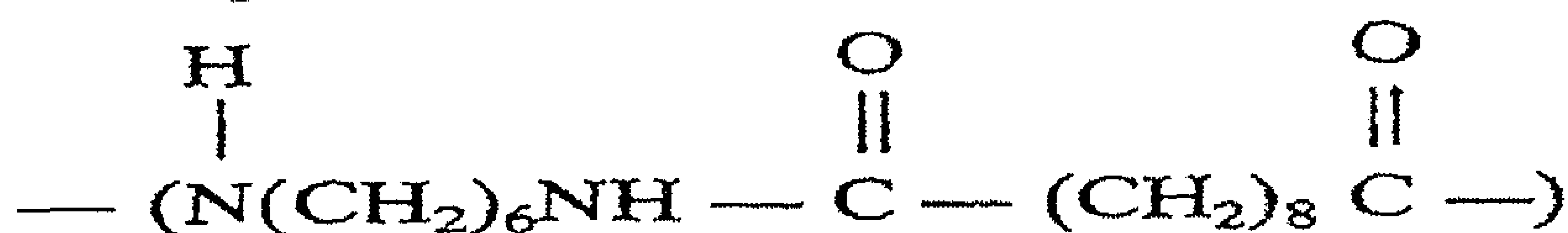


$$—\left(-CH_2-CH=CH\cdot CH_2-\right)_n\left(-CH_2-\underset{\underset{CN}{|}}{CH}-\right)_m—$$

كما يلى: بولى(بيوتادايين – ب– أكريلونيتريل) poly(butadiene -b-acrylonitryle)

ثانياً: التسميات المبنية على أساس تركيب الوحدة البنائية لسلسلة البوليمر:

يمكن تسمية البوليمرات نسبة إلى تركيب الوحدة البنائية لسلسلة البوليمر ، وبهذة الطريقة يمكن تسمية البوليمرات المشتقة من مونوميرين أو أكثر. وتجرى التسمية بوضع كلمة بولى قبل قوس يحتوى على اسم الوحدة التركيبية للبوليمر. ومثال ذلك، البوليمر المحضر من هكسا ميثيلين امين hexamethylene diamine وحامض السباسيك sebasic acid يسمى إلى الوحدة الوحدة التركيبية وهى الأميد والتى لها التركيب الكيميائى التالى:

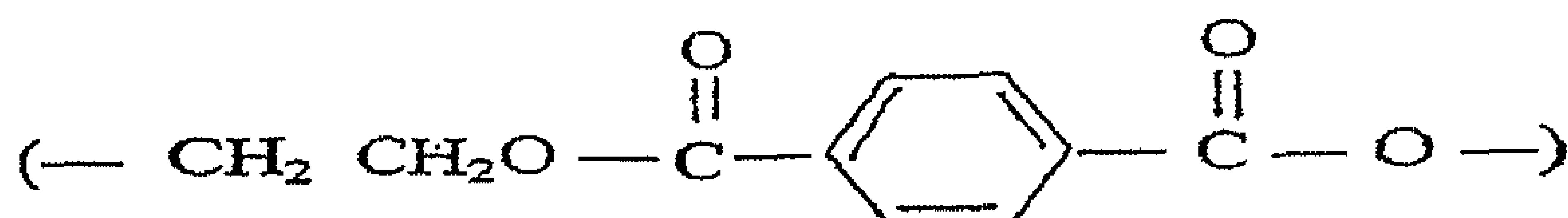


$$—(\overset{\overset{H}{|}}{N}(CH_2)_6NH—\overset{\overset{O}{||}}{C}—(CH_2)_8\overset{\overset{O}{||}}{C}—)$$

فيكون اسم البوليمر كالتالى: بولى (هكسا ميثيلين سيسانيد)

Poly(hexamethylene sebasamide)

ومن الأمثة التوضيحة نجد أن البوليمر المحضر من إيثيلين جلايكول وحامض التيرفيثاليك يسمى نسبة إلى الوحدة التركيبية للبوليمر الناتج وهى استر له التركيب الكيميائى التالى:



$$(—CH_2\ CH_2O—\overset{\overset{O}{||}}{C}—C_6H_4—\overset{\overset{O}{||}}{C}—O—)$$

ويكن اسم البوليمر الناتج كالأتى: بولى (تير فيثالات الأيثيلين).

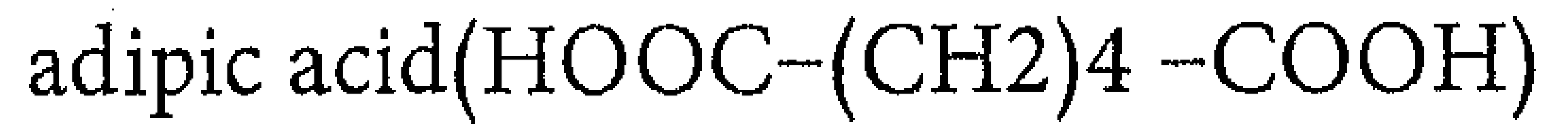
وهذة الطريقة للتسمية صعبة التطبيق بالنسبة للبوليمرات التى يكون لها تراكيب كيميائية معقدة، غير أنها مألوفة بالنسبة لمعظم البوليمرات الهامة صناعياً.

ثالثاً: التسميات التجارية أو التسميات المألوفة:

التسميات التجارية أكثر شيوعاً فى الأستعمال من التسميات العلمية المعقدة، ذلك على الرغم من أن بعض التسميات التجارية ليس لها أية علاقة بالتركيب الكيميائى للبوليمر. ومن الأمثلة على ذلك مانجدة من تسمية البوليمرات المشتقة من الأحماض الثنائية الكربوكسيل والداى أمينات diamines والمعروفة علمياً تحت اسم البولى أميدات تسمى بالنايلون نسبة إلى التسمية التى أطلقها عليها مكتشفها الأول كاروثرز. والذى يشير فيها إلى عدد ذرات الكربون فى الداى أمين والحامض بأرقام تلى كلمة نايلون على التوالى(الأرقام للدلالة على عدد ذرات الكربون فى الحامض والأمين المكونة للبولى أميدات)

فمثلاً: نايلون 6- :تعنى أن البوليمر متكون من الكابرولاكتام.

ومثال 1 - نايلون 66-: بولى (هكسا ميثيلين اديباميد) متكون من حامض الأديبيك


adipic acid(HOOC-(CH2)4 -COOH)

2 - هكسا ميثيلين داى امين (hexamethylene diamine)


ويرمز لة بالرمز الكيميائى H2N-(CH2)6-NH2

نايلون106-:بولى (هكسا ميثيلين سباساميد)poly(hexamethylene

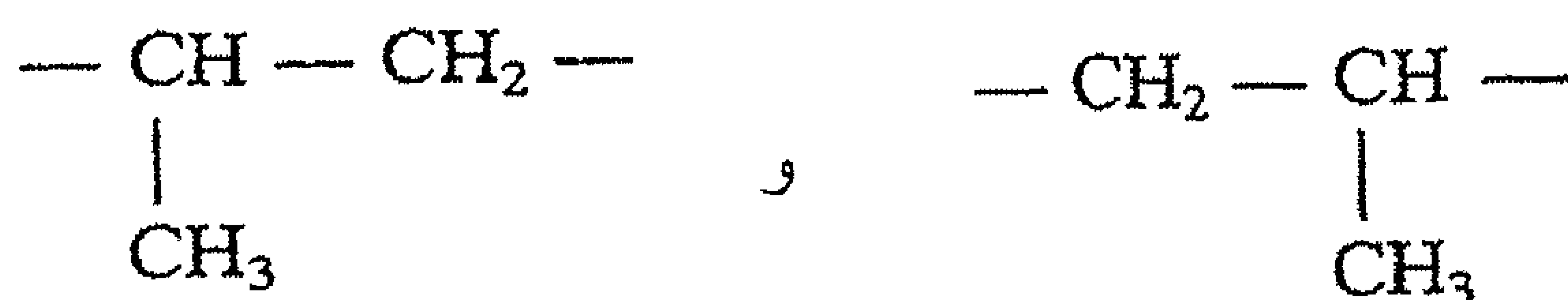
تيفلون:بولى (رباعى-فلورو ايثيلين) -((poly (tetrafluroethylene - (cf2 - cf2

بولى (كلوريد الفينيل) Pvc : - CH2-CH2) - CL. أما البولى أميدات التى تحضر من مونومير واحد مثل الكابرولاكتام أو -6 أمينو حامض الكبرويك، فيتبعها رقم واحد يشير إلى عدد ذرات الكربون فى الوحدة المتكررة، فالبوليمر السابق وهو كابرولاكتام يسمى نايلون - 6. ويلاحظ أن التسميات التجارية وبشكل عام تنقصها الدقة العلمية، كما أنها لاتعطى تفصيلات عن التركيب الكيميائى للبوليمر، وقد يكون لنفس البوليمر أسماء تجارية مختلفة من شركات منتجة مختلفة. فالبوليمرات المحضرة من الفينول فورمالدهيد تسمى أحياناً بوليمرات الفينول فورمالدهيد، أو الراتنجات الفينولية، أو الفينوبلاست. وقد تستعمل اسماء تجارية

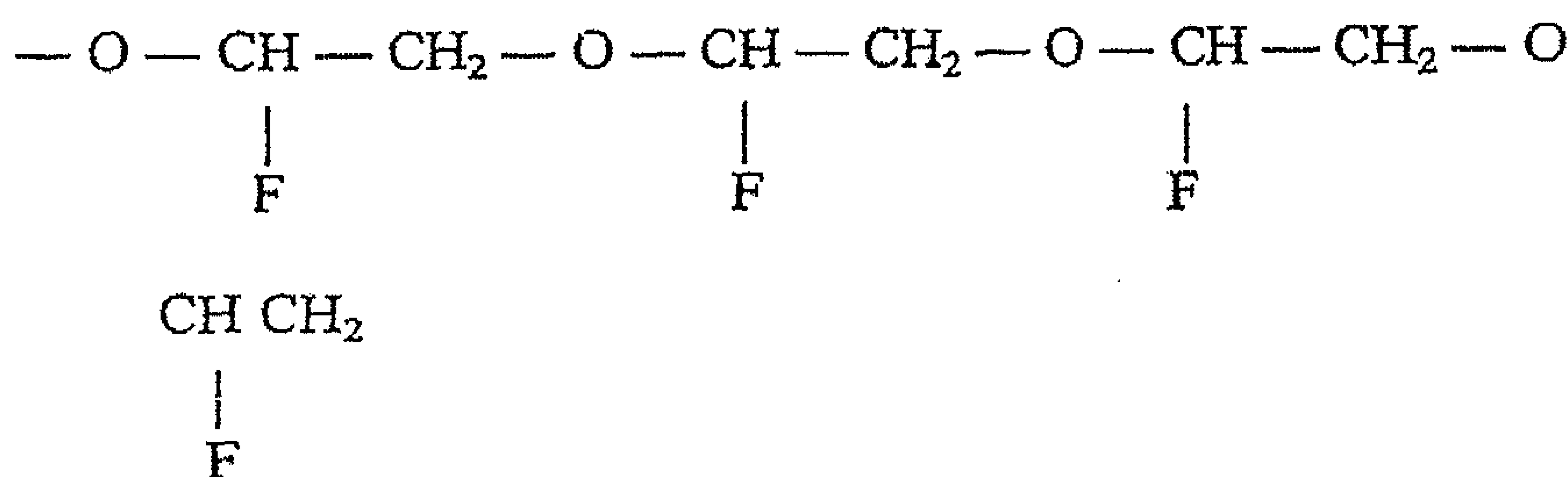
لا علاقة لها أطلاقاً بتركيب البوليمر ، على سبيل المثال ، يسمى بوليمر بولى(تترافلوروايثيلين) بالتفلون ، ويسمى البولى(أكريلونيتريل) بالبرسبكس. وتستعمل التسميات التجارية بكثرة لسهولتها ولتعقيد التسمية العلمية للكثير من البوليمرات .

رابعاً: التسميات المبنية على النظام العالمى: نظراً لتعدد التسميات المستعملة للبوليمرات ولتزايد عدد البوليمرات المحضرة صناعياً ، فقد أصبح من الضرورى إيجاد نظام عام لتسمية البوليمرات أسوة بالمركبات العضوية وغير العضوية. وقد رأت اللجنة الدولية لتسمية البوليمرات خلال عام 1973 – 1974م وضع اسس وقواعد عامة لتسمية البوليمرات كما هو الحال فى تسمية المركبات العضوية. وهذا النظام فى التسمية غير مألوف لدى الكثيرين وغير متبع إلا فى عدد قليل من المراجع الدراسية ، إلا أنها الطريقة الوحيدة فى الوقت الحاضر المتبعة فى المراجع العلمية والدوريات والمجلات العلمية والمعاجم العلمية. ويتم فى هذة الطريقة من طرق التسمية مراعاة الأتى:

تعيين وحدة التكوين المتكررة:إن تركيب الوحدة المتكررة فى هذة التسمية قد يختلف عن تركيب البوليمر أو المونوميرات المحضر منها البوليمر ، ويمكن لكل بوليمر أختيار نوع واحد أو أكثر من الوحدات المتكررة فلو أخذنا البولى بروبيلين فيمكن أختيار نوعين من الوحدات التكوينية وهى:

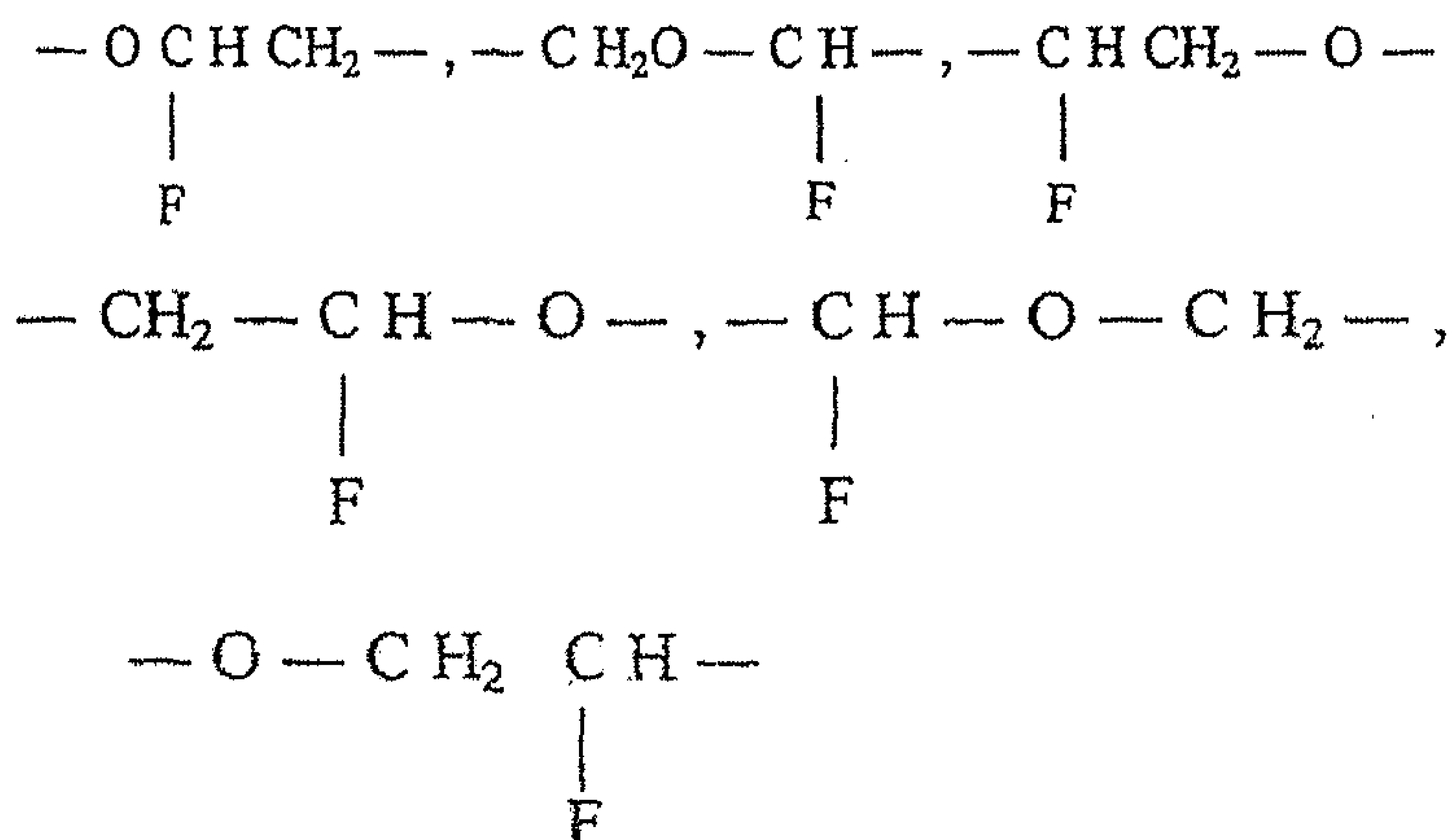


وفى بعض الحالات الأكثر تعقيداً يمكن أختيار عدة أنواع من وحدات التكوين المكررة ، فلو أخذنا البوليمر ذى التركيب التالى:





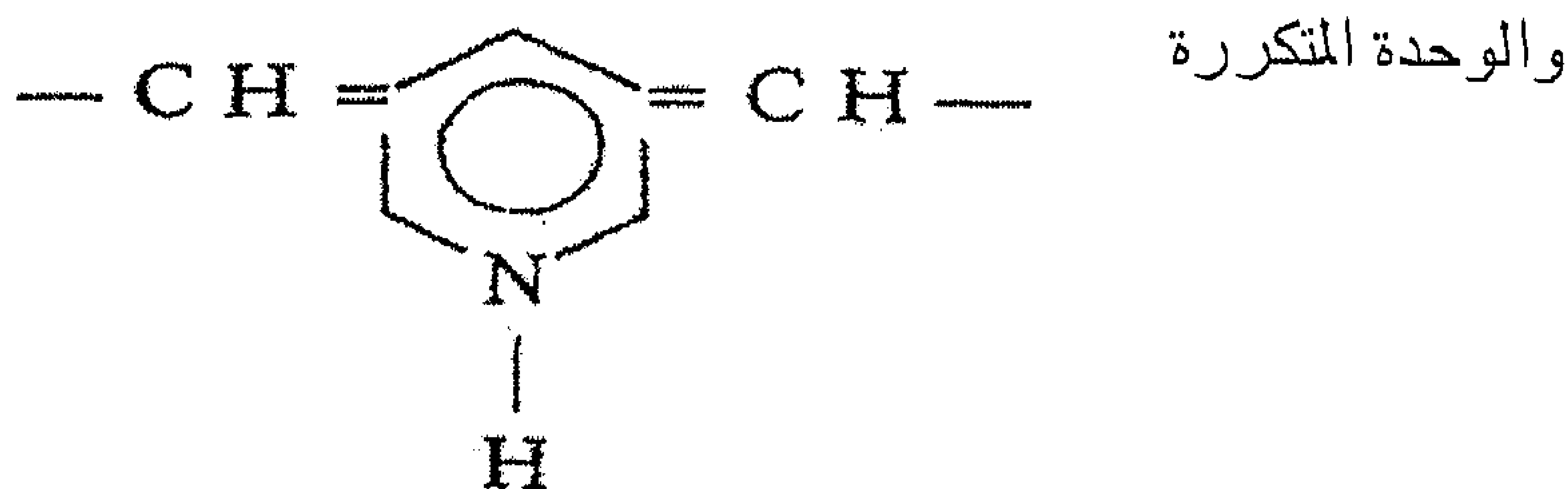
فيمكن أختيار الوحدات المتكررة التالية:



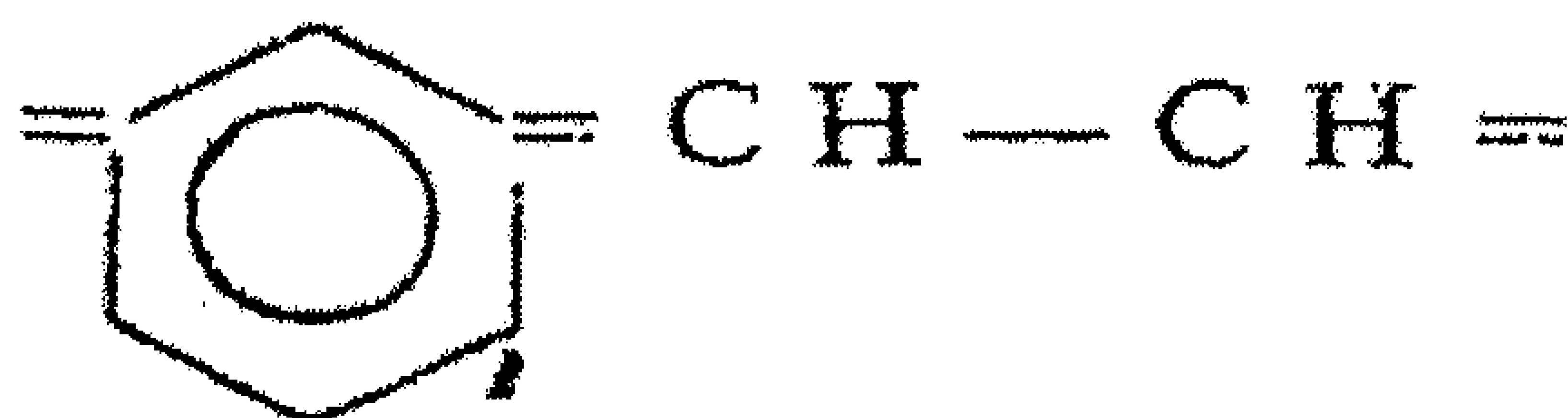
وقد وضعت بعض القواعد والأسس التى يجب مراعاتها عند اختيار وحدة التكوين المتكررة للبوليمر وعند تسمية البوليمرات بهذة الطريقة أهمها مايلى:

القاعدة الأولى: أختيار الوحدة الثنائية التكافؤ فى سلسلة البوليمر، وتفضل على الوحدات المتكررة المتعددة التكافؤات: - (CH= CH -)- مفضلة على الوحدة المتكررة =CH-CH=

والوحدة المتكررة



مفضلة على الوحدة المتكررة



والوحدة المتكررة

- CH=CHCH2CH2 - مفضلة عن الوحدة المتكررة

=CH-CH2-CH2-CH=

القاعدة الثانية: يجب أختيار ابسط الوحدات المتكررة وأسهلها من حيث التسمية ولا علاقة لوحدة التكوين المتكررة بالمونومير الذى حضر منة البوليمر، فيسمى البولى ايثيلين وبولى أوكسيد الايثيلين حسب هذة التسمية بالبولى ميثيلين وبولى اوكسى إيثيلين على التوالى:



بولى ميثيلين. بولى (أوكسى ايثيلين)

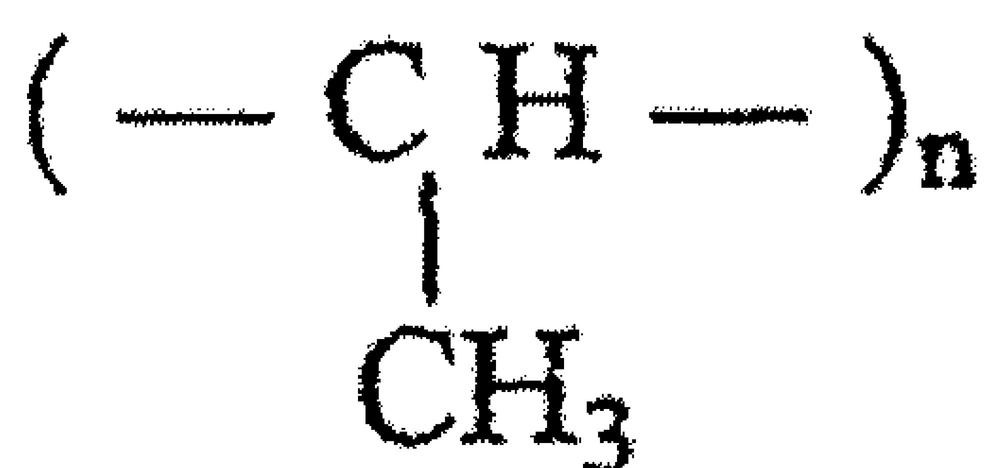
القاعدة الثالثة: لايجوز تجزئة وحدة التكوين المتكررة بل يفضل أختيار أكبر الوحدات المكونة للوحدة المتكررة وتسمية بقية الوحدات أو المجاميع كوحدات ثانوية. والمثال التوضيحى على ذلك كالأتى:

يسمى البولى بيوتاديين ذى الوحدة المتكررة التكوينية التالية:بولى (-1 بيوتينيلين)



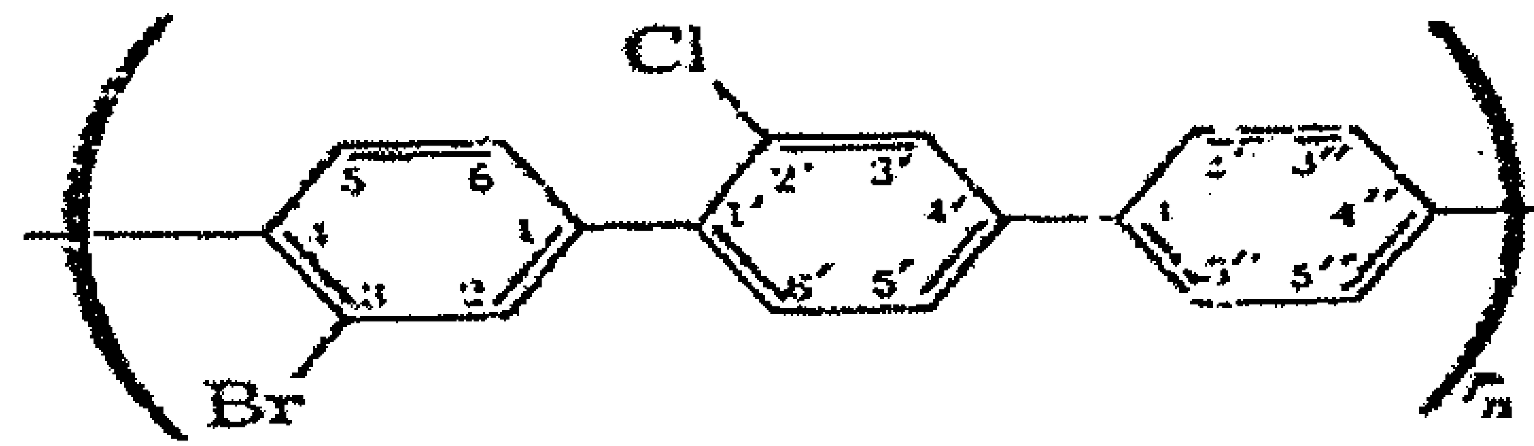
وليس بولى (-2 بيوتينيلين) Poly(2-butenylene)

لأن الرابطة المزدوجة يجب أن تحمل اصغر رقم ممكن، كما لايسمى بولى (فينيل ايثيلين) لأنة تم تجزئة الوحدة المتكررة إلى وحدات أصغر، ولكون إسم الوحدة المتكررة من مقطعين إذ يفضل أختيار الوحدة المتكررة ذات المقطع الواحد، أو التسمية ذات أقل عدد من المقاطع، فتكون تسمية المركب ذى التركيب التالى بولى(اثيليدين):



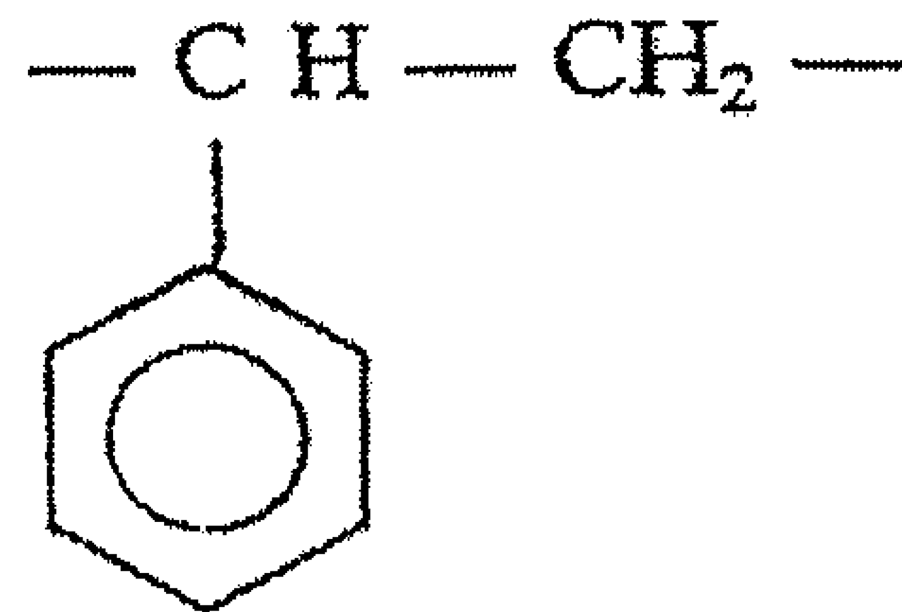
وليس بولى(ميثيل ميثيلين) وذلك لتعدد مقاطع الوحدة المتكررة فى التسمية الثنائية.

القاعدة الرابعة: يجب أن تحتل المجاميع المعوضة أصغر المواقع ترقيماً عدا الحالات التى يكون فيها الترقيم ثابتاً. وعند تسمية الوحدة المتكررة ترتب المجاميع طبقاً لحروفها الهجائية الأنجليزية مع ذكر مواقع ارتباطها، ويجرى ترقيم الوحدة المتكررة، كما فى المثال التوضيحى الأتى:تتم تسمية المركب التالى كما يلى:بولى(3 - بومو - 2 - كلورو- بارا-تيرفنيلالين - 4 - 4)



poly (3- bromo -2"-chloro- p- terphenyl - 4، 4" - ylene)

القاعدة الخامسة: عند تسمية المجاميع المعوضة فى الوحدة المتكررة يجب أن تختار المجاميع الأقل عدداً من حيث المقاطع وأبسطها فيكون للبولى ستيرين ذى الوحدة المتكررة

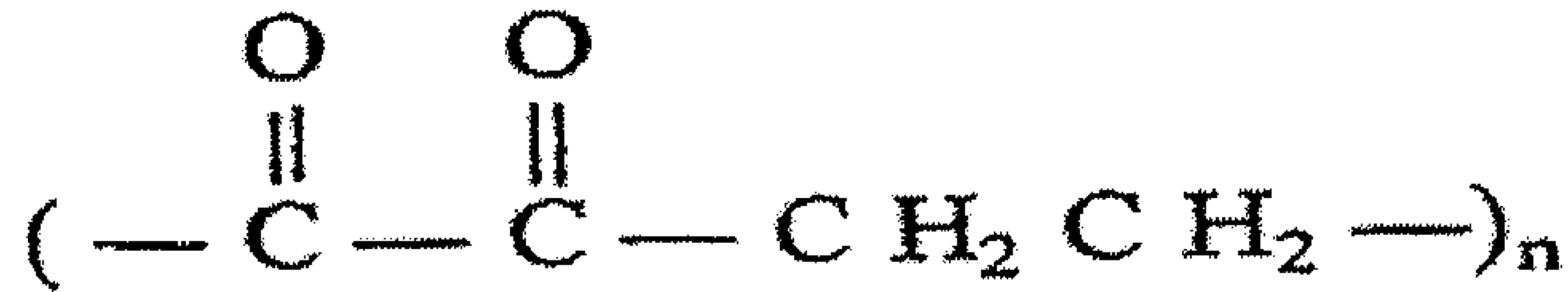


التسمية التالية: poly (1- phenylethylene)

ولكن ليس poly (benzylidinemethylene)

وكذلك ليس poly (1 - phenyldimethylene)

وكذلك المثال التالى: يكون للبوليمر ذى التركيب:

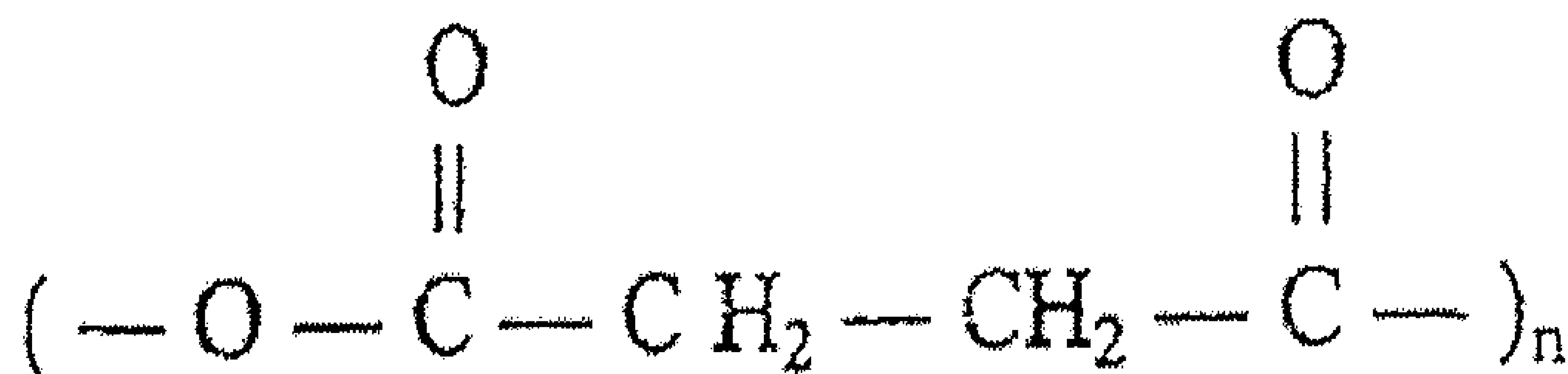


التسمية التالية:(1، 2 داى اوكسوتترامیثیلین)، ولكن ليس بولى(سكسينيل)

لأن موقع مجموعتى الكربوكسيل فى الوحدة المتكررة فى التسمية الثانية هو Poly(succinyl)

(1،4-) أما فى الأولى فهو (1.2-) وهو المفضل.

وتكون تسمية البوليمر ذى التركيب التالى:





كما يلى: بولى (أوكسى سكسنيل) poly (oxy succinyl)

وليس أوكسى(4، 1 -داى اوكسو تترا ميثيلين) وذلك لتعدد المقاطع فى تسمية الوحدة المتكررة.

القاعدة السادسة: إذا كانت وحدة التكوين المتكررة تحتوى على تراكيب ثابتة الترقيم فيحافظ على نفس الترقيم عند تسمية البوليمر مشيراً إلى مواقع ارتباط الوحدات المتكررة كما فى تسمية البوليمرات ذوات التراكيب التالية:

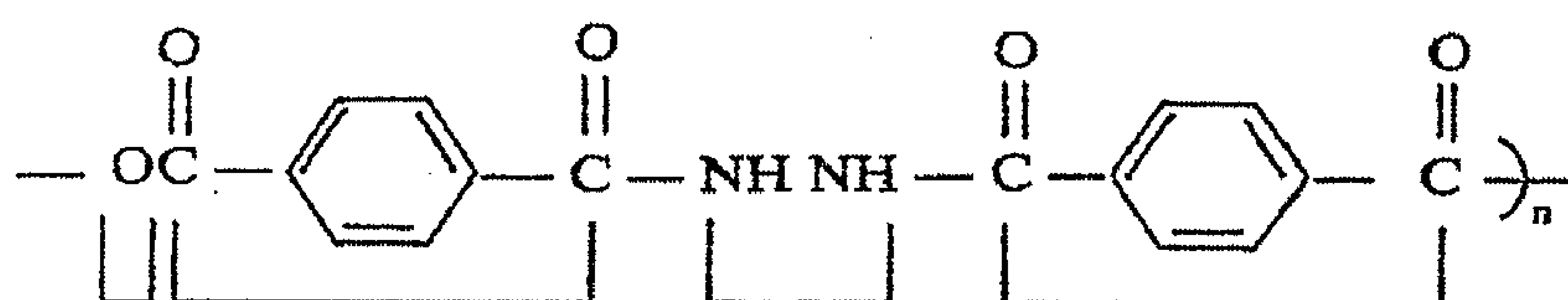
(1) : بولى (2، 4 - بيريدين دابيل) Poly(2،4-pyridinediyl)

(2) : بولى (2، 7 - نفثالين) poly (2،7- naphthalene)

(3): بولى(تراى سايكلو(1و2و2) هيبتيلين - 3، 5)

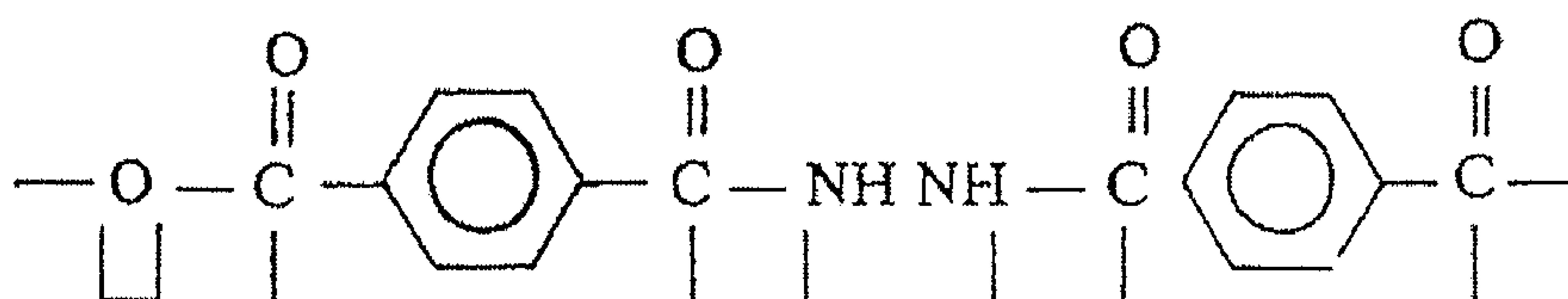
poly (tricycle[2.2.1] heptylene)–3.5

القاعدة السابعة: عند تسمية وحدات التكوين المتكررة المتكونة من عدة وحدات ثانوية يجب اختيار الوحدة المتكررة بحيث يكون ترتيب الوحدات الثانوية فيها حسب الأفضلية. وبموجب القواعد التى سوف نتحدث عنها هنا وبعد اختيار الوحدة المتكررة المناسبة ثم تسمية الوحدات الثانوية حسب ترتيبها فى الوحدات المتكررة على أن تختار أكبر الوحدات الثانوية قدر المستطاع. فلو كانت الوحدة المتكررة)



يكون اسم البوليمر (A . B . C) متكونة من ثلاث وحدات ثانوية ولتكن Poly(A ، B ، C).

وعلى ضوء ذلك يمكن تسمية البوليمر ذى التركيب التالى كما يلى:



بولى(أوكسى تير فثالويل هايدرازو تيرفثالويل)

poly (oxo terphthaloyl hydrazo terphthaloyl)

وليس: بولى(أوكسى كاربونيل1،4- -فنيلين باى كاربامويل 1،4- فنيلين كاربونيل)، وذلك لاستخدام وحدات ثانوية، وتجزئة الوحدة المتكررة إلى عدد أكبر من الوحدات الثانوية تكون أفضلية الوحدات الثانوية عند اختيار الوحدة المتكررة كما يلى:

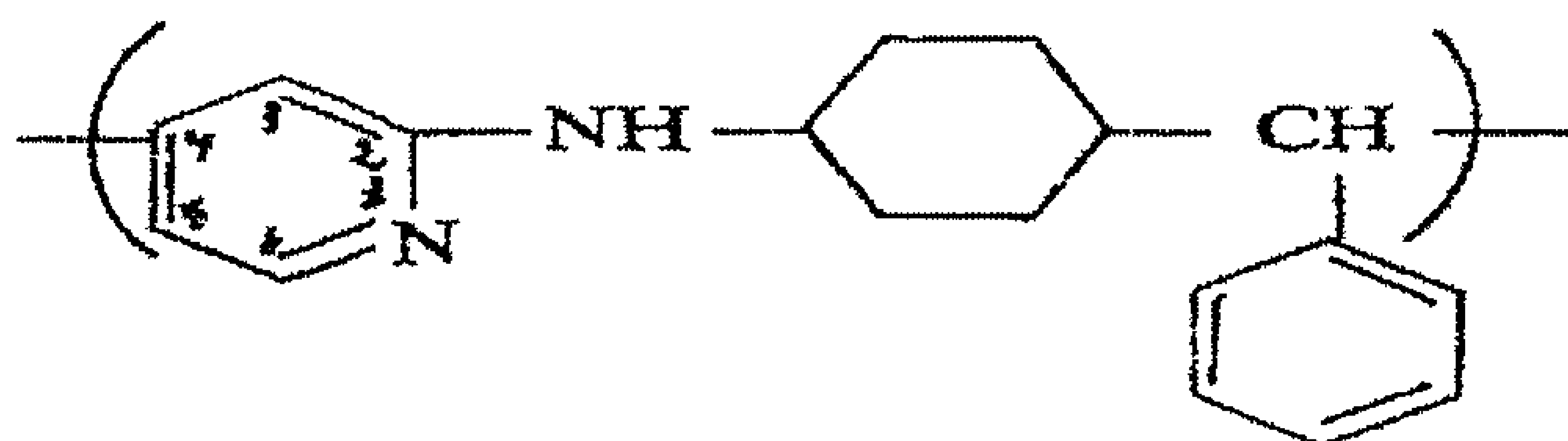
أ- التراكيب الحلقية غير المتجانسة.

ب- السلاسل المحتوية على ذرات غير الكربون.

ج- الهيدروكربونات الحلقية والأروماتية.

د- السلاسل المحتوية على ذرات الكربون.

علماً بأن أختيار هذ الوحدات الثانوية لايعتمد على وجود مجاميع معوضة، أو ذرات مرتبطة بالسلسلة البوليمرية، وعلى أن تكون الوحدة المتكررة ثنائية التكافؤ متى أمكن ذلك. ومثال ذلك:



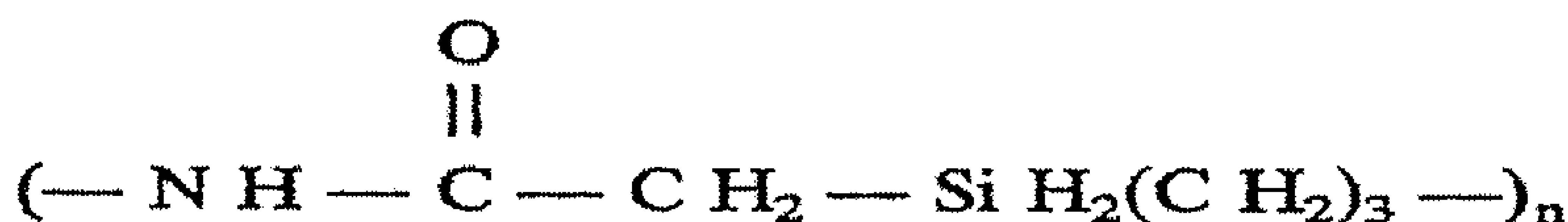
بولى(4،2 -بيريدين داينيل - ايمينو1،4- -سايكلوهيكسيلين بنزيليدين)

poly(4،2-pyridine diylamino-1،4- cyclohexylene benzylidene)

القاعدة الثامنة: عند تسمية البوليمرات المحتوية على ذرات غير الكربون فى سلاسلها يجب أن تبدأ الوحدة المتكررة بالذرة المختلفة. وفى حالة تعدد أنواع هذة الذرات غير الكربونية فيجب أن تتوالى حسب أفضليتها فى الوحدة المتكررة. وقد اتفق العلماء على أن تكون أفضلية الذرات الترتيب التالى:

O, S, Se, Te, N, P, As, Sb, Bi, Si, Ge, Sn, Pb, B. Hg

وهذا الترتيب مأخوذ من تسلسل مواقعها فى الجدول الدورى. وعلى ضوء ذلك يمكن اختيار وحدة التكوين المتكررة للبوليمرات التالية وتسميتها كما يأتى:

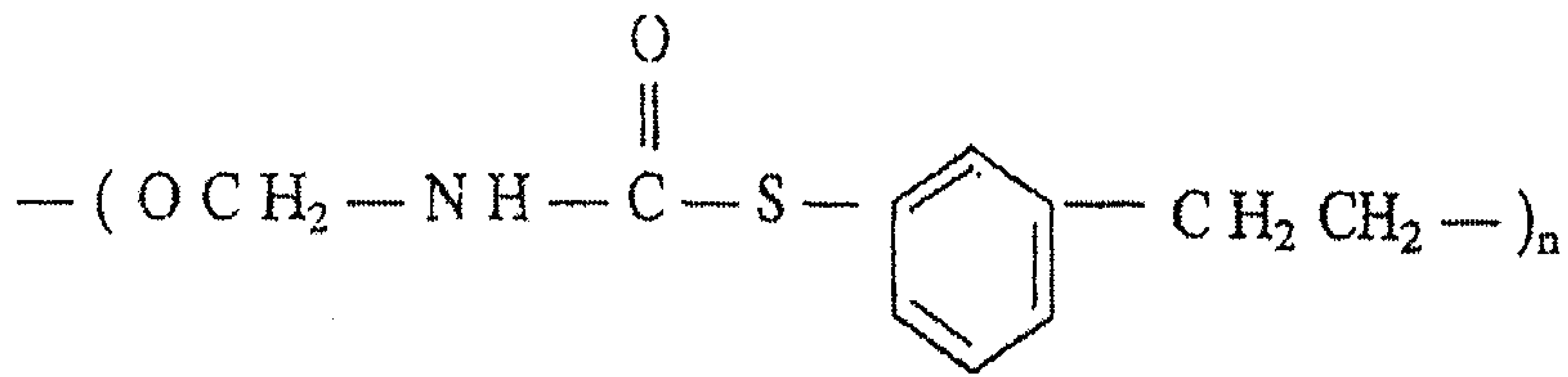


$$(\!-NH-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_2-SiH_2(CH_2)_3-)_n$$

بولى(ايمينو- اوكسى ايثيلين) سيليلين تراى ميثيلين).

poly [imino (1- oxyethylene) silylene trimethylene]





بولى(أوكسى ميثيلين ايمينو كاربونيل ثايو 1،3– فنيلين ايثيلين)

poly (oxy methylene amino carbonyl) thio-1،3- phenylene ethylene

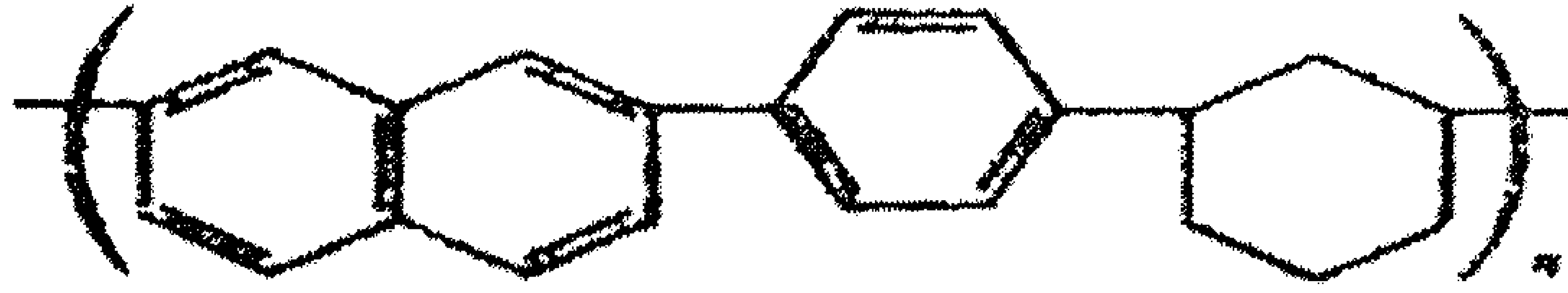
القاعدة التاسعة:عند أختيار الوحدة المتكررة التكوينية للبوليمرات المحتوية على التراكيب الأروماتية والتراكيب الحلقية والسلاسل الكربونية فيجب أن يكون ترتيبها فى الوحدة المتكررة على النحو التالى:

التراكيب الأروماتية، ثم الحلقية، ثم السلاسل المفتوحة، وهذة تتباين فى أفضليتها من حيث عدد الحلقات فى المركب وكبر حجم الحلقة، مع زيادة عدد ذرات الكربون المشتركة بين الحلقات وكلما قل عدد ذرات الكربون المهدرجة، وندرج فيما يلى الأمثلة على هذا النوع من الأفضلية بالنسبة للمركبات الأروماتية والحلقية.

السبب	الأقل تفضيلاً	الأكثر تفضيلاً
عدد الحلقات		
كبر حجم الحلقات	H C H	
عدد ذرات الكربون المشتركة		
نسبة إلى قلة عدد ذرات الكربون المهدرجة.	>	>



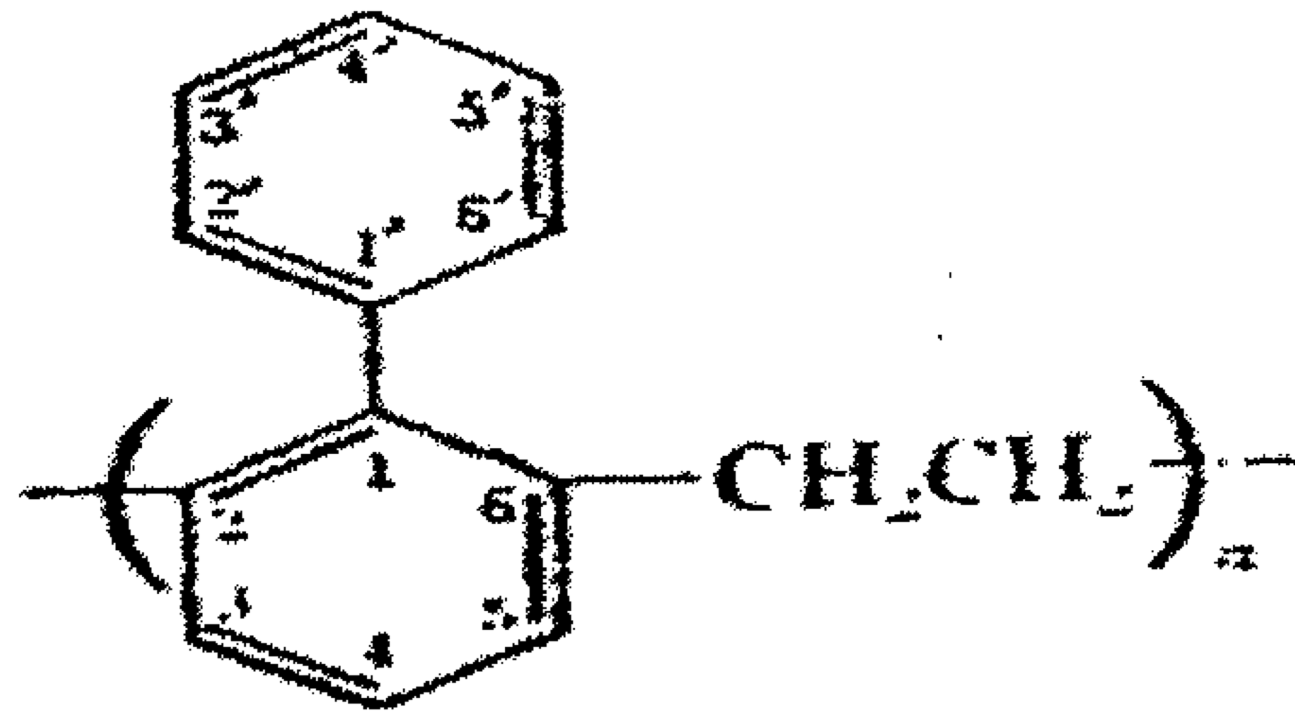
أمثلة على تسمية البوليمرات المحتوية على مثل هذة التراكيب:



Poly (3-chloro - 4,4` – biphenylene) methylene
(3- chloro -1, 4- phenylene) methylene]

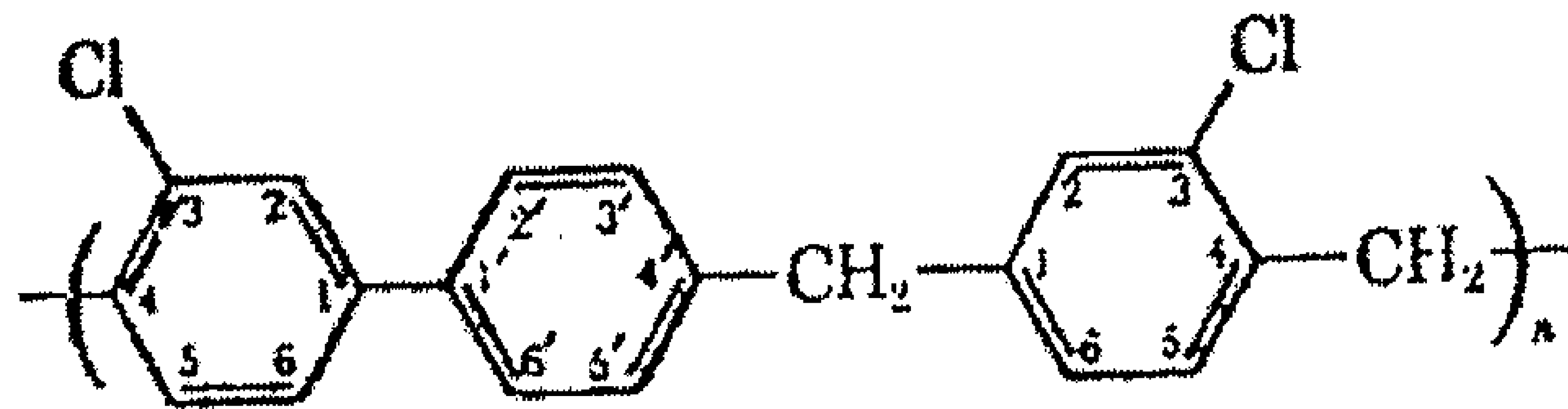
بولى(-2,7نفثالين-نفثالين- 4,1 -فينيلين3-،1 -سايكلوهكسيلين.

Poly(2,7 – naphthalene- 1, 4- phenylene -1,3 – cyclohexylene)



بولى(6،2 – باى فنيلين ايثيلين)

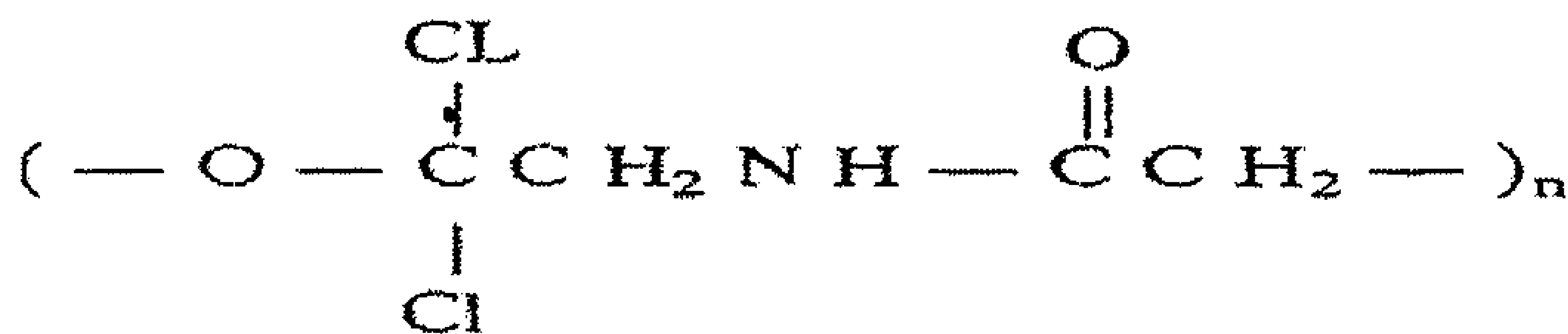
poly (2,6 – biphenylene ethylene)



بولى(-3كلورو 4,4- -باى فنيلين) ميثيلين(3—كلورو 4,1 -فنيلين)- ميثيلين.

القاعدة العاشرة: إذا كانت وحدة التكوين المتكررة فى البوليمر متكونة من نوعين أو أكثر من الوحدات الثانوية بهيئة سلاسل مفتوحة فتكون الأفضلية بين الوحدات الثانوية على النحو التالى:

أ- تزداد الأفضلية مع زيادة عدد المجاميع المعوضة فى الوحدة الثانوية. ومثال ذلك:



بولى(أوكسى(-1،1 داى كلورو ايثيلين) ايمينو(-1 اوكسو ايثيلين)

poly (oxy (1,1- dichloroethylene) amino (1- oxoethylene)

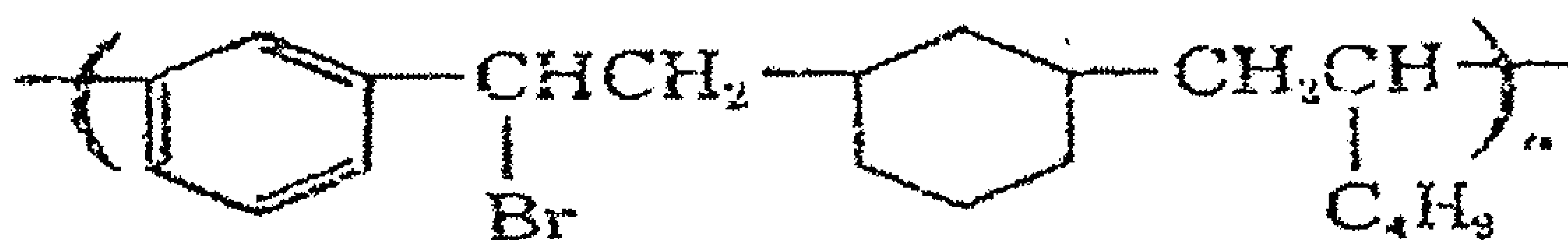
ب- الوحدات الثانوية التى تحتل المجاميع المعوضة فيها الموقع ذو الرقم الأصغر، ومثال ذلك:

$$-(S-\underset{\mid \atop Cl}{CH}-CH_2-\bigcirc-\underset{\mid \atop Cl}{CH}-CH_2-)_n$$

بولى(ثايو(-1كلورو ايثيلين)1، 3- فنيلين(-1كورو ايثيلين).

poly [thio (1- chloroethylene) 1,3 – phenylene (1- chloroethylene)]

ج- ويعتمد على الترتيب الهجائى للمجاميع المعوضة، ومثال ذلك:

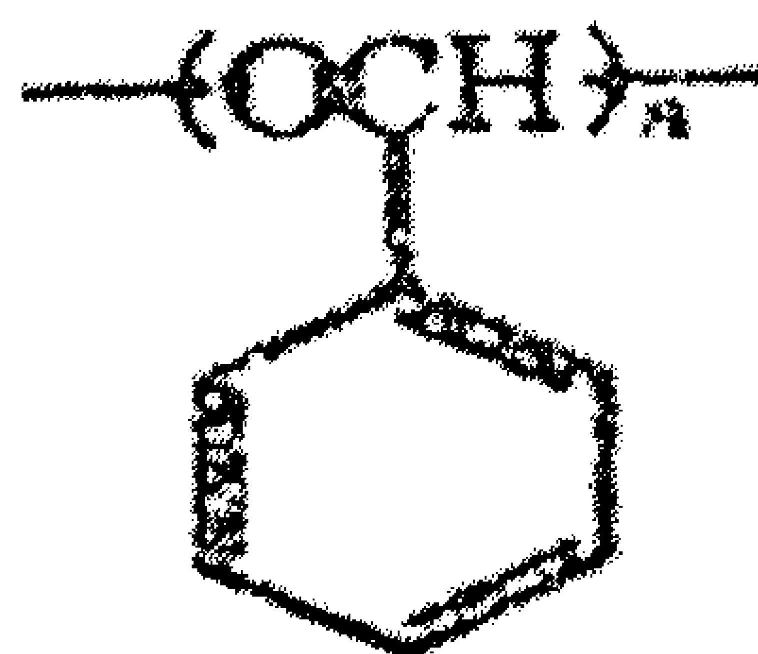


بولى(-1، 3فنيلين(-1 برومو ايثيلين)1، 3- -سايكلوهيكسيلين-(-2بيوتيل ايثيلين).

poly[1,3- phenylene (1- bromo ethylene)-1,3-cyclohexylene (2-butyl ethylene)

القاعدة الحادية عشرة: بالنسبة للمجاميع المعوضة المرتبطة بالوحدة المتكررة سواء كانت حلقية او أروماتية او اليفاتية فعند التسمية يتبع مايلى:

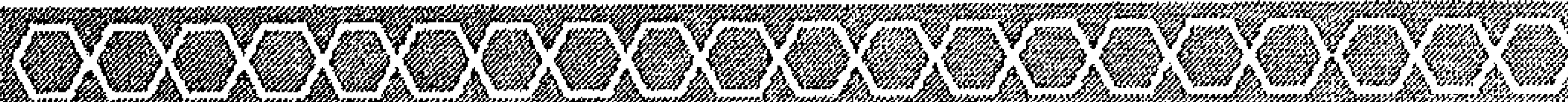
أ- يدمج اسم المجموعة المعوضة على الوحدة المتكررة الثانوية متى أمكن ذلك، إذا كان الأسم يخضع لقواعد التسمية المعروفة للمركبات العضوية، ومثال على ذلك مركب بولى0 أوكسى بنزيليدين) التالى:

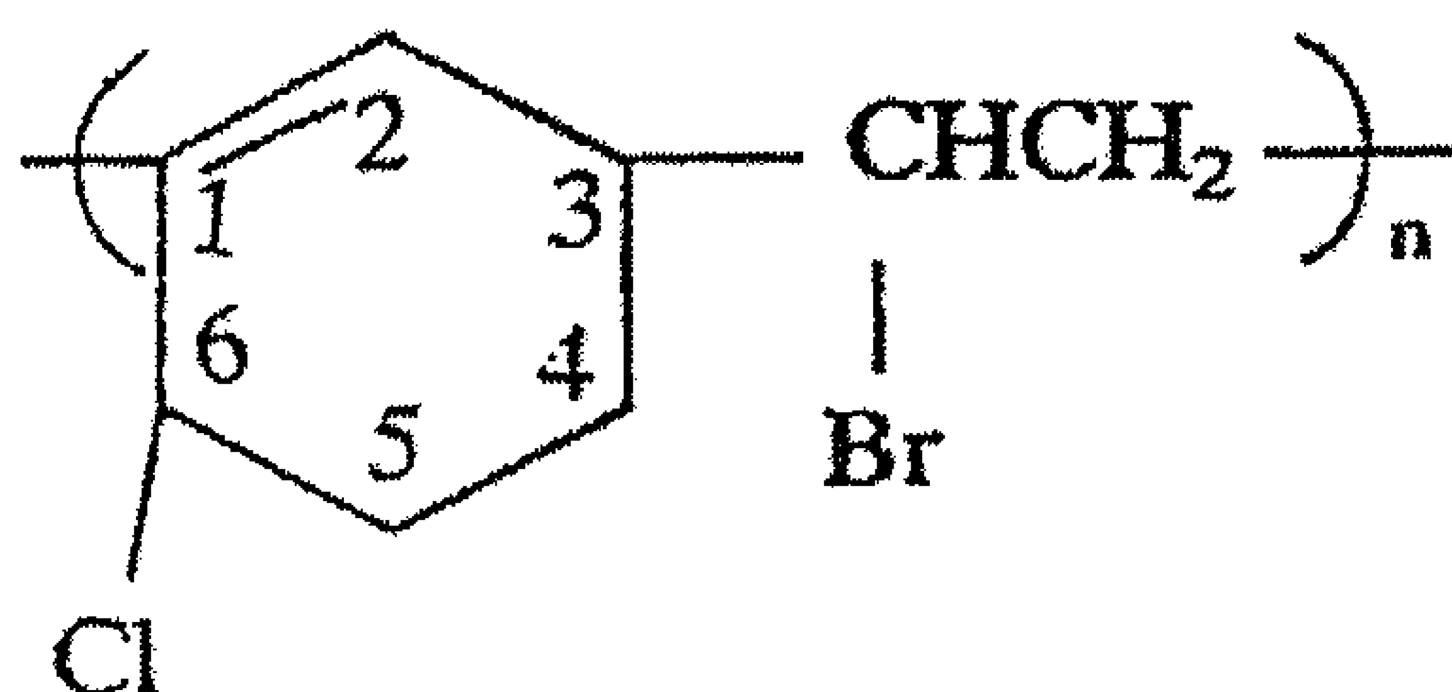


poly (oxyphenylmethylene)

وليس بولى (أوكسى فنيل ميثيلين) poly (oxyphenylmethylene)

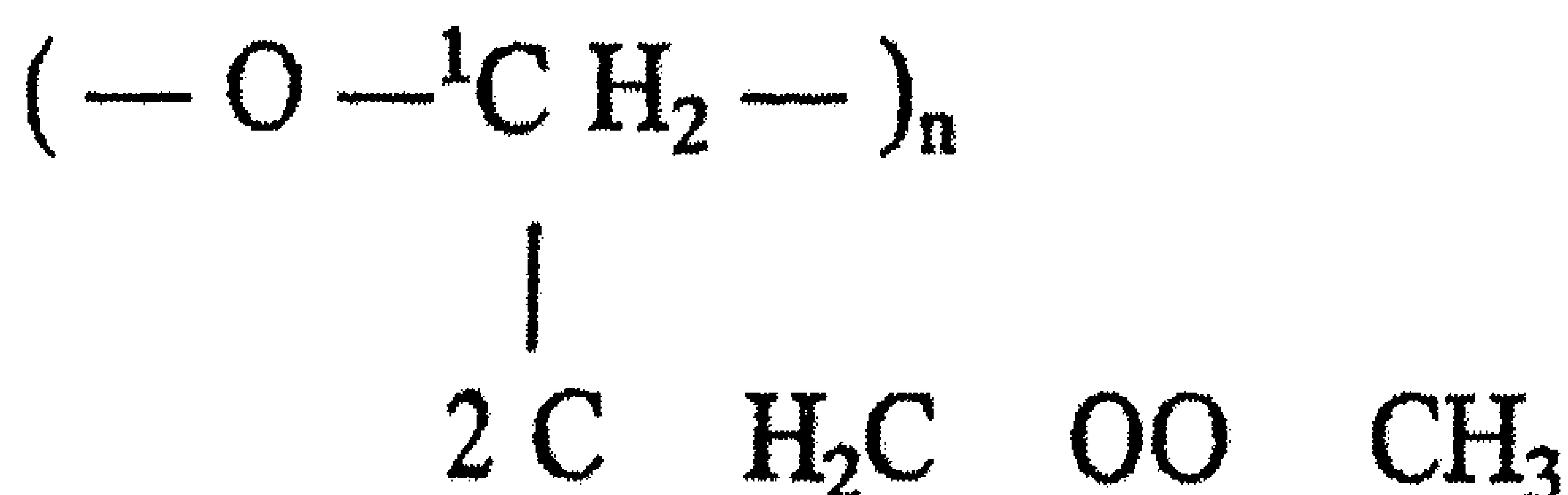
ب- فى حالة عدم إمكان دمج المجموعة المعوضة مع اسم الوحدة الثانوية، وفى هذة الحالة يجب بيان موضع ارتباط المجموعة المعوضة بالوحدة المتكررة وذلك بترقيم الوحدة المتكررة، ومثال ذلك:





بولى(-6كلورو - 1 - سايكلوهكسين- 3,1 -يلين)(-2برومو ايثيلين)

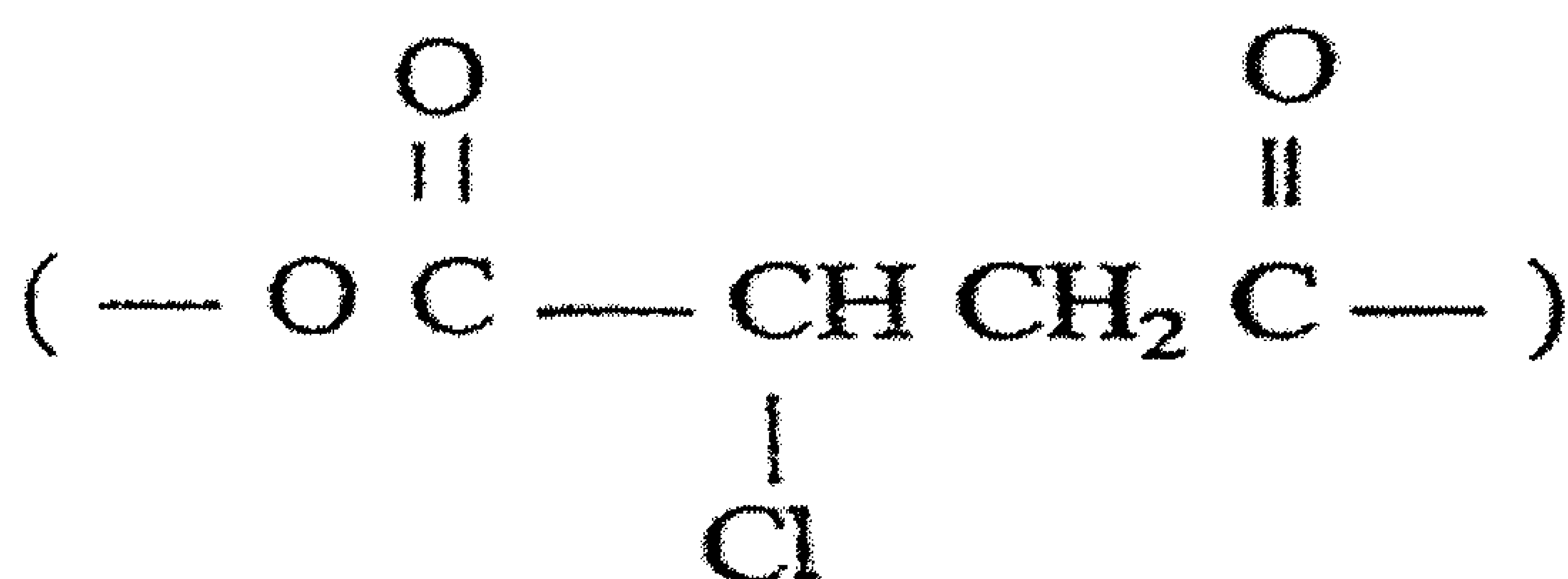
poly [(6-chloro-1-cyclohexene-1,3-ylene) (1-bromoethylene)]



بولى(أوكسى 2 -(ميثوكسى كاربونيل)ايثيليدين)

poly [oxy 2-(methoxycarbonyl) ethylidine]

ج- فى حالة وجود مجاميع معوضة على وحدات متكررة مألوفة الأسم والتركيب فيمكن استخدام الأسم المألوف للوحدة المتكررة مع بيان موقع التعويض، ومثال ذلك:



بولى(أوكسى(2 - كلورو سكسينيل)

[poly [oxy (2- chlorosuccinyl)]

ويمكن بإتباع الخطوات السابقة تسمية العديد من البوليمرات المعقدة التركيب والتى لايمكن تسميتها بالطرق الأخرى.

الفصل الثالث

أنواع البوليمرات وأساس تصنيفها

Types of Polymers and their Classification

أولاً: التصنيف المعتمد على مصادر البوليمرات:

تصنف البوليمرات من حيث مصادرها إلى ثلاثة أصناف رئيسية هى:

أ- البوليمرات الطبيعية المصدر: ويمكن تقسيم هذة البوليمرات إلى الأنواع التالية:

1 - بوليمرات من مصادر عضوية: تعتبر هذة البوليمرات منتجات طبيعية نباتية أو حيوانية ومنها: السليولوز، النشا، الصمغ العربى، القطن، المطاط الطبيعى، الحرير الطبيعى، البروتينات، الأحماض النووية، الصوف، الشعر، الجلد... وغيرها. وهذة البوليمرات غالية الثمن لصعوبة الحصول عليها.

2 - بوليمرات من مصادر غير عضوية : مثل الأسبستوس، الجرافيت، الزجاج.

ب- البوليمرات المحضرة صناعياً: Synthetic Polymers

تشمل البوليمرات التى يتم تحضيرها من مركبات كيميائية بسيطة وتمثل الأغلبية العظمى من البوليمرات الهامة صناعياً، وهى تشتمل على البلاستيكات المختلفة، والمطاط الصناعى، والألياف الصناعية وغيرها. وينقسم هذا النوع إلى الأنواع التالية:

1 - بوليمرات طبيعية: مثل البولى استر- البولى أميد-البولى ايثيلين- البولى أكريليك- البولى كربونات- البولى بروبيلين وغيرها.

2 - بوليمرات غير عضوية: مثل بوليمرات البولى سليكون.

ج- البوليمرات الطبيعية المحورة Modified Natural Polymers:

بوليمرات معاد تصنيعها من البوليمرات الطبيعية:

يشتمل هذا النوع على البوليمرات الطبيعية التى يجرى عليها بعض التحويرات إما بتغيير تركيبها الكيميائى مثل إدخال مجموعات جديدة فى البوليمر ،أو تغيير تركيب بعض المجموعات الفعالة الموجودة فية ، أو بتطعيم بوليمر طبيعى على بوليمر صناعى والعكس. ومن الأمثلة على البوليمرات الطبيعية المحورة: خلات السليولوز ،نترات السليولوز ، سليولوز مرسب(فسكوز) ،السلوفان ، الصوف الصناعى ، القطن المطعم بألياف الأكريليك وغيرها الكثير. ويمكن توضيح اهمية هذة البوليمرات بأخذ خلات السليولوز كمثال. إن السليولوز بوليمر طبيعى صعب الذوبان فى معظم المذيبات العضوية ولاينصهر ، ولذلك فإن تصنيعة صعب جداً بشكلة الطبيعى ، ويرجع ذلك إلى وجود الروابط الهيدروجينية القوية الموجودة فية ، والتى تقلل من درجة ذوبانة وانصهارة ، ولكن عند تحويل عدد من مجموعات الهيدروكسيل فى كل وحدة تركيبية من السليولوز إلى استر الخلات(فى حدود ثلاثة مجموعات أو أقل) فإن خلات السليولوز الناتجة تذوب فى معظم المذيبات العضوية ، ويمكن بالتالى تحويل محلول البوليمر إلى ألياف صناعية ، أو رقائق بلاستيكية وغيرها من الأستخدامات الأخرى .

ثانياً: التصنيف المعتمد على الطبيعة الكيميائية للبوليمر:

Classification Based on the Chemical Nature of Polymer

تصنف البوليمرات على أساس كونها بوليمرات عضوية أو غير عضوية إلى ثلاثة أصناف رئيسية:

أ- **البوليمرات العضوية:** تحضر هذة البوليمرات من مركبات عضوية(وحدات تركيبية عضوية متكررة) ، أو أنها ناتجة من مصدر عضوى ، وهى تعتبر أكثر البوليمرات أهمية فى الوقت الحاضر.

ب- البوليمرات الغير عضوية:Pure Inorganic Polymers:تتكون هذة البوليمرات عادة من مركبات غير عضوية ، وتتكون سلاسلها الجزيئية البوليمرية عادة من السليكون (–Si–) فقط ،أو النيتروجين (–N–) ،أو الفوسفور والنيتروجين (–P–N–) معاً ، أو البورون والنيتروجين (–B–N–).

وتمتاز مثل هذة البوليمرات بمقاومتها العالية للحرارة ولفعل المواد الكيميائية. ويوجد عدد كبير من هذة البوليمرات المحضرة من مركبات البريت والفوسفور والسليكون والبورون. إلا أن الأستخدامات الصناعية لهذة البوليمرات محدودة فى الوقت الحاضر فيما عدا بوليمرات السليكون التى تستخدم فى صناعة الألياف الزجاجية والبولى سليكات (الأسبستوس) وبولى أوكسيد السليكون (الزجاج) وغيرها.

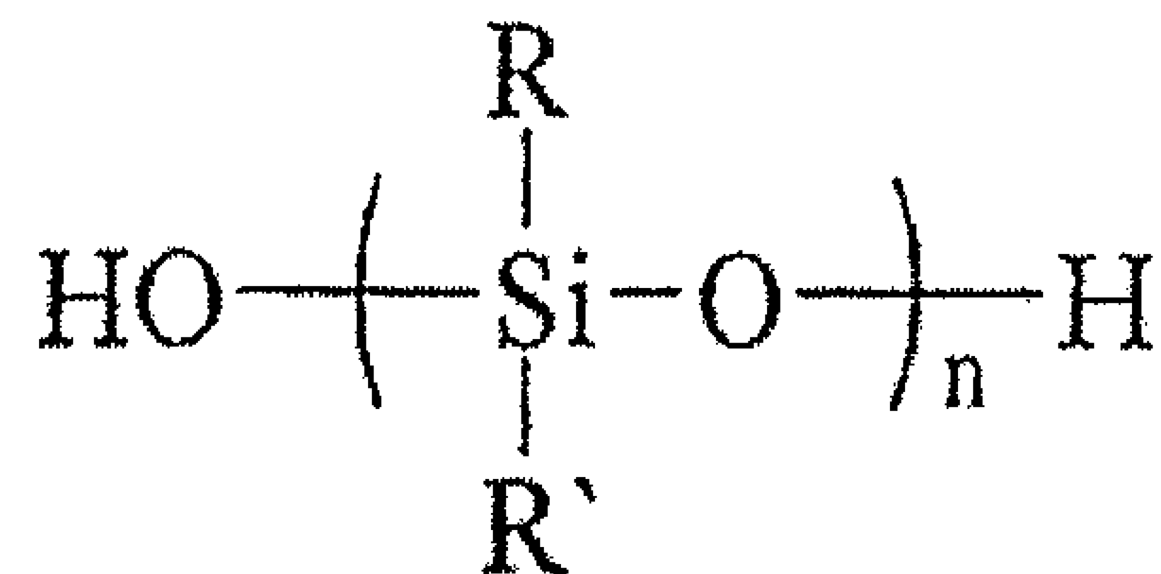
جدول رقم (6)

تركيب بعض أنواع البوليمرات غير العضوية وبعض خواصها الفيزيائية والكيميائية.

اسم البوليمر	التركيب الكيميائى	الخواص
بولى كبريتيد	$-(R - S_n)_y-$	----------
بولى أوكسيد الكبريت	$-(S(=O)_2 - O)_n-$	----------
بولى نتريد الكبريت	$S=N-S=N-S=N-S$	----------
بولى أوكسى هاليد الفوسفور	$-(P(=O)(X) - O)-$	مقاوم جيد لدرجات الحرارة العالية.
بولى كلوريد الفوسفونتريليك	$-P(Cl)_2=N-P(Cl)=N-$	يتفكك فوق 350م5
بولى فوسفازين	$-P(Cl)_2=N-P(Cl)(-N-)(-P(Cl)_2)=N-$	مقاوم جيد للحرارة ينصهر فوق 1000م5

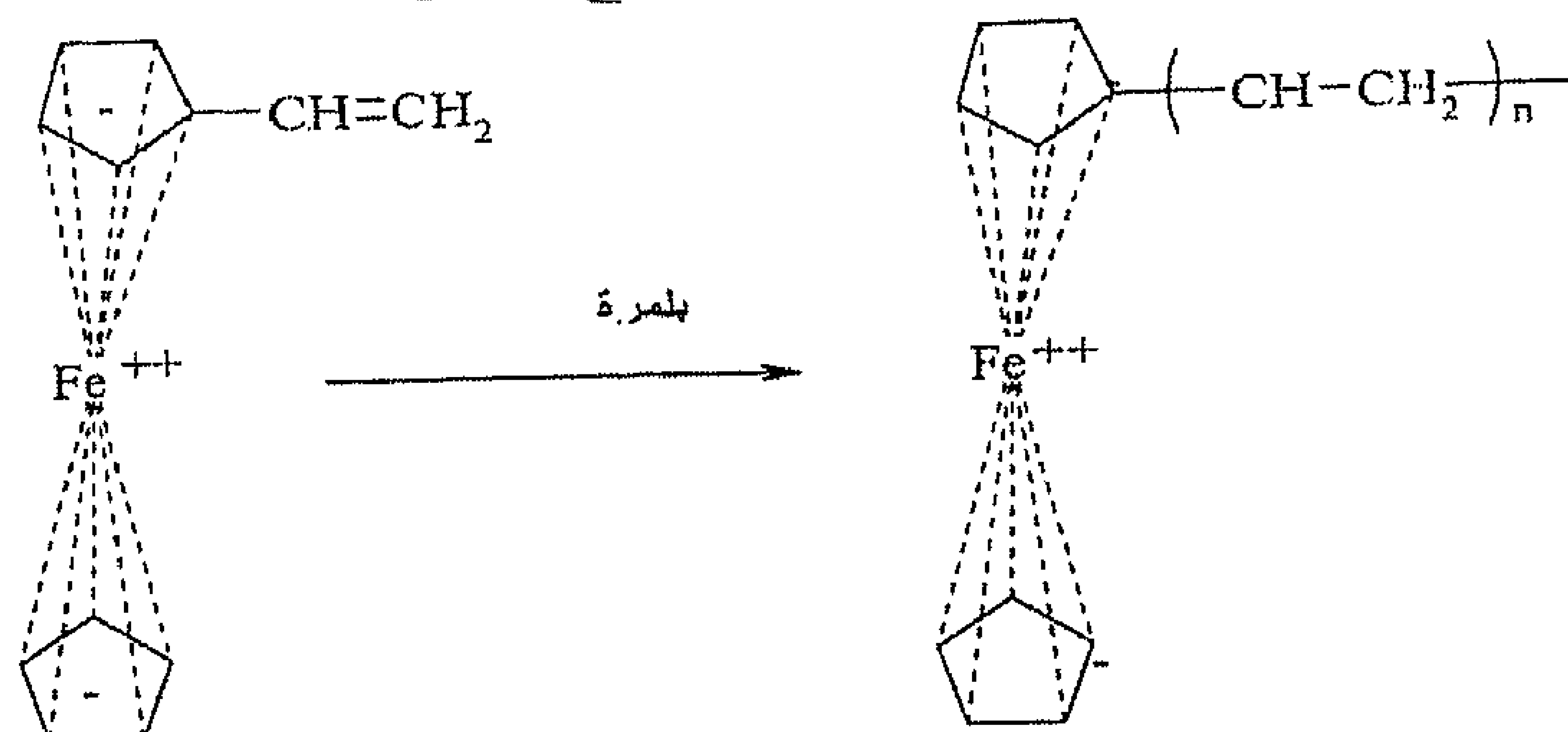
الخواص	التركيب الكيميائى	اسم البوليمر
————	O O O —P=N—P=N—P=N— O O O —P=N—P=N—P=N—	بولى اوكسونتريد الفوسفور
مقاوم جيد للحرارة يتسامى عند تسخينة فوق 1200م5،ويكون ألياف شبيهة بألياف الأسبستوس.	Si(S)₂Si(S)₂Si S S Si Si Si S S	بولى ثنائى كبريتيد السليكون
بوليمر ينصهر فوق 300م5،ولايذوب فى معظم المذيبات العضوية	NH_2 B HN NH H (N — B B)n N H	بولى بورازول

ج- البوليمرات العضوية- غير العضوية: يشتمل هذا الصنف على البوليمرات التى تتكون من وحدات تركيبية تحتوى على بعض المجاميع العضوية. وتمتاز هذة البوليمرات بمقاومتها الجيدة للحرارة، ومن الأمثلة على هذا الصنف على هذا الصنف بوليمرات السليكون، والمخطط التالى يوضح الصيغة الجزيئية للوحدة المتكررة فى إحدى أنواع هذة البوليمرات:



حيث (R، R`) تمثل مجاميع عضوية مختلفة. ويمكن أن يصنف هذا النوع إلى بوليمرات متضمنة روابط معدنية(co-ordination polymers) وهى تسمى فى بعض

المصادر تحت عنوان (metal chelate polymers) حيث يدخل آيون معدنى ضمن السلسلة البوليمرية بحيث تكون الرابطة بين العنصر المعدنى والجزء العضوى من الجزيئة رابطة تناسقية(co-ordination bond) . ويمكن تحضير هذا النوع من البوليمرات من بلمرة مونوميرات تحتوى على الآيون المعدنى، ومن الأمثلة على ذلك المونوميرات الحاوية على الفيروسين ferrocine كما هو موضح كالتالى:



ويوضح الجدول (7) بعض الأنواع الهامة من البوليمرات العضوية - غير العضوية.

بولى سلفون	$-(C_6H_4-SO_2-C_6H_4-O)-$
بولى سيلوكسان	$-(Si(R)_2-O)-$
بولى(سيلوكسانات المعدنية)	$-O-Si(R)_2-O-M(O-)-O-Si(R)_2-O-M(O-)-$
M = Sn، Ge	$-O-Si(R)_2-O-M'(R')_2-O-Si(R)_2-O-M'(R')_2-$

— O — Si(R)(R) — O — M''(=O)(O) — O — Si(R)(R) — O — M''(=O)(O) —	M'' = Ti
— O — Si(C_6H_5) — O — Si(C_6H_5) — O —, O, O, — O — Si(C_6H_5) — O — Si(C_6H_5) — O —	M''' = P، AS
Fe — CH — CH_2	بولى فينيل فيوروسين

ثالثاً: التصنيف التكنولوجى للبوليمرات

Classification of Polymers Based on Technological Aspects

تصنف البوليمرات إعتماداً على خواصها التكنولوجية واستخداماتها العملية إلى الأصناف التالية:

أ- البلاستيك المتلين بالحرارة Thermoplastics:

وهى مواد بوليمرية صلبة القوام عند درجات الحرارة العادية، ولكنها تتلين بالحرارة وتتحول إلى مايشبة العجينة بحيث يمكن تغيير هيئتها وتشكيلها، وإذا زادت درجة الحرارة أكثر فإن المادة المتلينة تنصهر وتسيل، وهى تكون معظم البوليمرات التى تستخدم فى صناعات البلاستيك والألياف الصناعية. وعند التبريد تمر المادة بجميع المراحل السابقة حيث تتصلب تدريجياً حتى تعود ثانية لتأخذ الحالة الصلبة. ومن أمثلة هذة البوليمرات التجارية التى تقع ضمن هذا الصنف:البولى ايثيلين، والبولى ستيرين، والبولى كربونات، وبولى كلوريد الفينيل، والبولى بروبيلين وغيرها من البوليمرات. ويضم هذا الصنف البوليمرات التى تتغير صفاتها بتأثير درجة الحرارة حيث تتحول لمصهور، وعند الأقتراب من درجة

الأنتقال الزجاجى تصبح مرنة ثم تزداد مرونتها بتحولها إلى مصهورات لزجة. وعند خفض درجة الحرارة تسترجع حالتها الصلبة القوية، وتستغل هذة الخاصية فى تصنيع هذا الصنف الهام من البوليمرات، وهو من أكثر البوليمرات أهمية صناعياً.

ب - البوليمرات المتصلبة حرارياً: Thermosetting Polymers

يشمل هذا الصنف البوليمرات التى تتصلب بفعل الحرارة والضغط أثناء تحويل معاجينها إلى الشكل المطلوب فى قوالب خاصة. وتتعرض هذة البوليمرات لتغيرات كيميائية عند تسخينها فتتشابك فيها السلاسل البوليمرية وتصبح هذة البوليمرات بعد معاملتها الحرارية غير ذائبة وغير قابلة للأنصهار رديئة التوصيل للحرارة والكهرباء. وتستخدم هذة البوليمرات كمواد عازلة للحرارة وللكهرباء، وهى تدخل فى العديد من الصناعات الكهربية والمنزلية، وهى تشكل البوليمرات التى تدخل فى الأستخدامات الصناعية الخاصة. ومن أمثلة هذة البوليمرات راتنجات الفينول فورمالدهيد، وراتنجات اليوريا فورمالدهيد، والميلامين فورمالدهيد، والأيبوكسى، وبعض البولى استرات المتشابكة وغيرها.

خصائص البوليمرات المتصلبة بالحرارة:

- معقدة التركيب ومتشابكة الجزيئات crosslinked بعد التسخين.
- صلبة القوام وعديمة الذوبان فى المذيبات الكيميائية الشائعة الأستخدام.
- تمتلك مقاومة عالية تجاة الحرارة (أى أنها لاتنصهر بالحرارة بعد تلينها ثم تصلدها).
- غير موصلة للحرارة والكهرباء (رديئة التوصيل) ولذلك تستعمل فى صناعة المعدات والأجزاء العازلة للحرارة والكهرباء.

طرق تحويل البلاستيك المتلين بالحرارة إلى بلاستيك متصلد بالحرارة:

يمكن إجراء هذا التحويل بطرق كيميائية مثل إضافة بعض المركبات التى تعرف بالعوامل المتشابكة Crosslinked agentes إلى مواد البلاستيك ثم تسخينهما معاً، حيث تحدث تفاعلات التشابك بين سلاسل البوليمر مكونة بوليمر متشابك polymer

crosslinked. كما تستخدم طرق فيزيائية كتعريض البلاستيك لأشعة عالية الطاقة، مما يؤدى إلى حدوث تفاعلات التشابك بين سلاسل البوليمر.

ج- **البوليمرات المرنة المطاطية** Elastomers : تتميز البوليمرات المرنة مثل المطاط بصفات عديدة مثل الأستطالة بالضغط وقابليتها وقدرتها على التمدد والتقلص resilience or resiliency. إن قابلية هذا الصنف من البوليمرات على إظهار صفات المرونة تعتمد على طبيعة الجزيئات البوليمرية ذات السلاسل الطويلة المرنة الموجودة فى وضعيات ملتفة على بعضها بصورة عشوائية، بحيث يكون معدل المسافة بين نهايتى جزيئة البوليمر أقل بكثير من المسافة عندما تكون الجزيئة فى الوضعية الممتدة. وبصورة عامة تكون درجة حرارة الأنتقال الزجاجية Tgللبوليمرات المرنة أقل من درجة الحرارة التى تستخدم فيها، حيث تكون السلاسل البوليمرية حرة فى الحركة الموضعية.

جدول رقم (8) أهم أنواع المطاط الصناعى.

نوع المطاط	التركيب الكيميائى	تاريخ الاستخدام
المطاط الطبيعى بولى سس (1،4 – ايزوبرين)	$\left(CH_2 - C(CH_3) = CH - CH_2 \right)_n$	ــــــ
النيوبرين(بولى كلوروبرين)	$\left(CH_2 - C(Cl) = CH - CH_2 \right)_n$	1931م
مطاط النتريل	كوبوليمرات البيوتادايين- اكريلونيتريل	1937م
مطاط S.Bس.ب.	كوبوليمرات السترين- بيوتادايين.	1937م
مطاط البيوتيل	كوبوليمرات الأيزوبيوتين-ازوبرين	1934م
مطاط البيوتادايين	بولى بيوتادايين سس1،4-،ترانس1،4	1961م
بولى بيوتادايين يحتوى على نسبة عالية من الأيزومير سس.	$\left(CH_2 - CH = CH - CH_2 \right)$	1960م

نوع المطاط	التركيب الكيميائى	تاريخ الاستخدام
بولى ايزوبرين	سس1،4 بولى ايزوبرين صناعى	1961م
مطاط الأيثيلين بروبيلين	كوبوليمرات الأيثيلين – بروبيلين	1962م
مطاط الأيثيلين بروبيلين	كوبوليمرات الأيثيلين-بروبيلين والداين.	1963م

د- **الألياف الصناعية:** تستخدم الألياف الصناعية فى صناعة الأقمشة والمفروشات، وتكون البوليمرات المستخدمة عادة من النوع المتبلور crystalline polymer وذات قوى تماسك كبيرة بين جزيئاتها.

الخصائص الواجب توفرها فى الألياف الصناعية: يجب أن تتمتع البوليمرات المستخدمة فى تصنيعها بالخصائص التالية:القوة والمتانة- القابلية للتبلور- السلاسل البوليمرية قادرة على الترتيب فى أتجاة محور الألياف حتى تكسبها القوة والمتانة- السلاسل البوليمرية خطية وليست متفرعة حتى يمكنها أن تتراص فى أتجاة محور الألياف - درجة الأنتقال الزجاجىTg مرتفعة نسبياً- تقاوم ظروف الأستخدام كالغسيل والكوى وغيرها- القوى الجزيئية فيها عالية ولذلك فإن سلاسل البوليمر تحتوى على مجموعات مستقطبة قادرة على ربط سلاسل البوليمر مع بعضها- البوليمرات ثابتة تجاة الحرارة والضوء والأكسدة والتحلل - يكون لها قابلية جيدة للصباغة- لها قابلية لأمتصاص الرطوبة الناتجة عن العرق لتبديد الشحنات الكهربية الأستاتيكية الناتجة عن أحتكاك الملابس مع الجسم- تتمتع بالقدرة على منع الشحنات الكهربية المستقرة. ومن أهم بوليمرات هذا الصنف:النايلون(البولى أميدات)- البولى أسترات الخطية- بولى أكريلو نيتريل (الألياف الأكريلية) -البولى بروبيلين وغيرها.

هـ- مركبات اللصق والمواد الطلائية Adhesive and Coatings :

تستخدم نسبة كبيرة من البوليمرات كمواد لاصقة وكمواد طلائية. وتعمل طبيعة الأسطح اللاصقة على تحديد طبيعة البوليمر المناسب لألتصاقها، فإذا كانت الأسطح نفاذة مثل الخشب والورق فيمكن استخدام معظم أنواع البوليمرات المعروفة، لأن الألتصاق

فى هذة الحالة يكون بسبب التداخل الفيزيائى لسلاسل البوليمر اللاصقة بين السطحين. أما إذا كانت الأسطح غير نفاذة مثل أسطح المعادن والزجاج وغيرها، ففى هذة الحالة يجب أن يحتوى البوليمر على مجموعات مستقطبة حتى تكون عملية اللصق جيدة، بفضل القوى التى تحصل بين المجموعات المستقطبة والأسطح المستقطبة غير النفاذة. ومن الأمثلة على البوليمرات المستخدمة كمواد لاصقة: البوليمرات الطبيعية مثل الصمغ العربى والصمغ الحيوانى والمطاط الطبيعى والألبومين والدكسترين والنشا وغيرها. وهناك أصناف أخرى من البوليمرات يعتمد تصنيفها على نوع الأستخدام ومنها الأصماغ – الأفلام أو الرقائق البلاستيكية – صبغات البلاستيك. ومن أهم أصناف البوليمرات الصناعية المستخدمة كمواد لاصقة أكريلية مايلي:خلات وبيوتيرات ونترات السليولوز – الأيبوكسيدات– المطاط الصناعى (مطاط النتريل ومطاط النيوبرين) – بولى ايزوسيانات– راتنجات الميلامين فورمالدهيد والفينول فورمالدهيد واليوريا فورمالدهيد – بولى اميدات – بولى استرات– بولى يوريثانات– بولى فينيلات – بولى سليكونات.

رابعاً: التصنيف المعتمد على الشكل البنائى لجزيئات البوليمر:

Classification Based on the Structural Shape of Molecules

تصنف البوليمرات على أساس الشكل البنائى للجزيئات البوليمرية إلى ثلاثة أصناف رئيسية تختلف فى خواصها الفيزيائية والميكانيكية وفى استخداماتها وهى كالتالى:

أ- **البوليمرات الخطية** Linear Polymers : تكون الوحدة التركيبية فى هذة البوليمرات مرتبطة مع بعضها بشكل خطى متواصل. وتحضر هذة البوليمرات بطرق خاصة، ومن مونوميرات معينة بحيث تكون هذة البوليمرات ذات قابلية على التبلور أكثر من الأصناف البوليمرية الأخرى، وتمتاز بخواصها الميكانيكية المرغوبة. ومن أمثلة هذة البوليمرات:البولى ايثيلين عالى الكثافة الذى يحضر باستخدام عوامل مساعدة من نوع زيجلر – ناتا Ziegler–Natta catalyst ويكون لهذة البوليمرات سلاسل خطية غير متفرعة. يمكن أن توجد البوليمرات الخطية فى حالات ثلاث وذلك تبعا لدرجة الحرارة. فهى توجد عند درجات

حرارة منخفضة نسبياً فى حالة مرنة – صلبة (حالة زجاجية) ثم تنتقل أثناء ارتفاع درجة الحرارة إلى الحالة العالية المرونة (الكاوتشوكية) ولدى متابعة التسخين تكتسب هذه البوليمرات سيولة معينة وتنتقل إلى حالة اللدانة (اللزجة). وتسمى درجة حرارة الإنتقال من الحالة الزجاجية إلى الحالة العالية المرونة بدرجة الانتقال الزجاجى (التزجج) أما درجة حرارة الإنتقال من الحالة العالية المرونة إلى الحالة اللدنة فتسمى بدرجة السيولة fluidity. ويطلق أحيانا على درجة التزجج اسم درجة التلين، وذلك للتعبير عن التغير فى الخواص الذى يحدث عند ارتفاع درجة الحرارة وليس عند انخفاضها. غير أن الحالات الثلاث لاتظهر عملياً عند كل مجموعة من البوليمرات الخطية. إذ يلاحظ أن تحطيم البوليمرات التى تتمتع بدرجة بلمرة عالية جداً، والحاوية على روابط متينة بين السلاسل، يبدأ قبل بلوغ درجة السيولة حتى أنه يبدأ أحيانا قبل الوصول إلى درجة التزجج. وهذا يحدث أيضاً عند البوليمرات الخطية التي تتمتع سلاسلها ببنية أكثر قساوة، ولاتظهر تلك المرونة، التي تتصف بها البوليمرات الخطية الأخرى. هذا وينتمى السليولوز إلى البوليمرات الخطية ذات السلاسل القاسية. فهو لاينتقل إلى الحالة العالية المرونة عند تسخينه حتى درجة التحطيم. إن درجتى التزجج والسيولة لاتشبهان بطبيعتهما انتقالات المواد من حالة تجمعية إلى أخرى. فهما، قبل كل شيء، لاتعتبرا ثابتين حتى بالنسبة إلى عينة البوليمر المدروسة. ولايمكن فهم طبيعة هذه الإنتقالات فهماً صحيحاً إلا بعد دراسة خصائص البناء الداخلى، وبعض الخواص الميكانيكية للبوليمرات. وتعبر درجة التزجج بوجه عام عن درجة الحرارة التى تصبح عندها الحركة الحرارية لبعض حلقات السلسلة كافية لإعطاء هذه السلسلة بعض الليونة أو المرونة، أى تصبح قادرة على التغلب على الأثر الذى يمنع تفاعلها مع الأقسام المتاخمة من السلاسل الأخرى. وعند درجة السيولة، التى توافق الإنتقال من الحالة العالية المرونة إلى الحالة اللزجة السائبة، تبلغ الحركة الحرارية (بارتفاع درجة الحرارة) للجسيمات قيمة تكفى لقطع الروابط الضعيفة نسبياً بين السلاسل. وعند استمرار ارتفاع درجة الحرارة

تكتسب سلاسل البوليمر شيئا فشيئا قدرة على الأنتقال الأنتشارى الواحدة بالنسبة إلى الأخرى، وعندئذ يصبح البوليمر لدناً وينتقل إلى الحالة اللزجة السائبة، وعندما ترتفع درجة الحرارة بعد ذلك لن يستطيع البوليمر فى أغلب الأحيان الإنتقال إلى حالة سائل سهل الحركة، وذلك لأنه بالنظر إلى البعد الكبير للسلاسل فإن درجات الحرارة اللازمة لتحقيق هذا الإنتقال تقع عادة فوق درجة تخريب البوليمر، أى فوق درجات الحرارة التى تصبح عندها الحركة الحرارية للجسيمات قادرة على قطع الروابط الكيميائية فى سلاسل البوليمر. يكون البوليمر في الحالة الزجاجية مادة مرنة – صلبة، أما قابليته على التشوه عند تأثير قوى ميكانيكية خارجية فصغيرة جداً خاصة عند درجات حرارة ليسة قريبة جداً من درجة التزجج . تزداد القابلية على التشوه ازدياداً شديداً فى منطقة درجة التزجج. ويطرأ على البوليمر في الحالة العالية المرونة وتحت تأثير ثقل خارجي تغير كبير في شكله وأبعاده. ومع ذلك يعتبر حتى هذا التشوه القوى تشوهاً مرناً، حيث تعود المادة من جديد إلى شكلها وأبعادها الأصلية بعد انقطاع تأثير القوة الخارجية. وتزداد القابلية على التشوه عند البوليمر أكثر فأكثر فوق درجة السيولة وتحت ثقل ثابت، حيث يلاحظ بأنه عند انقطاع تأثير القوة لاتعود المادة تماماً إلى حالتها الأصلية، وإنما يبقى فيما بعض التشوه (اللدن) أى أن المادة تكسب لدونة. ومن الطبيعى أن البوليمرات الخطية تتمتع بوجه عام بزحف أكبر منه فى البوليمرات الفراغية، إذ يختلف الزحف فيهما عند درجات حرارة الغرفة من رتبة إلى ثلاث رتب (أى أنه عند البوليمرات الفراغية أقل بعشرات ومئات وآلاف المرات منه عند البوليمرات الخطية) بينما يكون الزحف فى الفولاذ أقل أيضاً بثمانى رتب. ولهذا لايمكن استخدام العديد من البوليمرات وهى فى حالتها النقية من أجل تحضير سلع تخضع لثقل فترة طويلة. ويزداد الزحف بارتفاع درجة الحرارة. ومن الممكن إنقاصه بشكل ملموس عن طريق إدخال مواد حشو فى كتلة البوليمر.

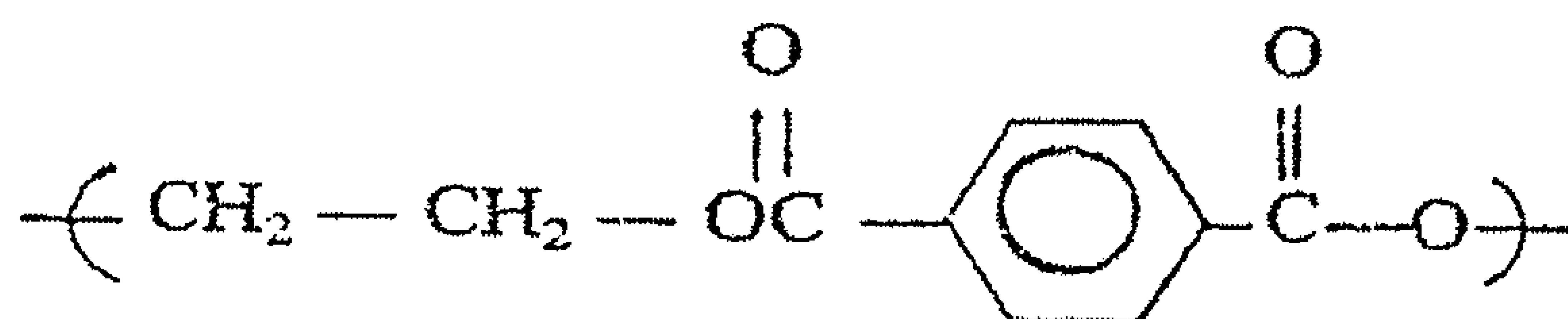
ب- **البوليمرات المتفرعة** Branched Polymers : تتكون هذة البوليمرات المتفرعة إما بسبب مونوميرات متعددة المجموعات الفعالة أو بسبب حدوث بعض التفاعلات الجانبية. وتكون جزيئة البوليمر بشكل متفرع. ويختلف التفرع من حيث طول الفرع الجانبى، وموقعة على سلسلة البوليمر، فقد تكون هذة الفروع مرتبة بشكل صليبى على السلسلة الرئيسية، أو بشكل مشطى أو سلمى. ولهذة التفرعات تأثير كبير على صفات البوليمر الفيزيائية مثل قابليتها للتبلور، ودرجة الأنصهار Tm ودرجة الأنتقال الزجاجى Tg، وعلى صفاتها الميكانيكية المختلفة. وفى هذا المجال يجب التمييز بين البوليمرات الخطية التى تحتوى سلاسلها على مجموعات معوضة مثل حلقة البنزين، أو مجموعة المثيل، أو ذرة الكلور، الموجودة فى البولى ستيرين، والبولى بروبيلين، وبولى كلوريد الفينيل على التوالى، لأن المجموعات المعوضة تعتبر جزء من الوحدة التركيبية للبوليمر لأن التفرع يتكون عادة من عدد من الوحدات التركيبية. ومن أمثلة هذة البوليمرات: البولى ايثيلين منخفض الكثافة.

ج- **البوليمرات المتشابكة** Branched Polymers : تكون السلاسل البوليمرية فى هذا الصنف من البوليمرات متشابكة مع بعضها ومرتبطة مع بعضها فى أكثر من موقع واحد. و لدرجة التشابك تأثير كبير على صفات البوليمر الفيزيائية والميكانيكية. ومن الملاحظ أنة مع زيادة درجة التشابك تقل الصفات المطاطية وترتفع درجة الأنصهار، وعندما تصبح درجة التشابك عالية بشكل ملحوظ يصبح البوليمر غير قابل للأنصهار وغير موصل للحرارة والكهرباء، ومن أمثلة بوليمرات هذا الصنف الراتنجات المتصلبة حرارياً مثل راتنجات اليوريا فورمالدهيد والفينول فورمالدهيد والميلامين فورمالدهيد وغيرها.

خامساً : التصنيف المعتمد على تجانس البوليمرات:

Classification Based on the Homogeneity of Polymers

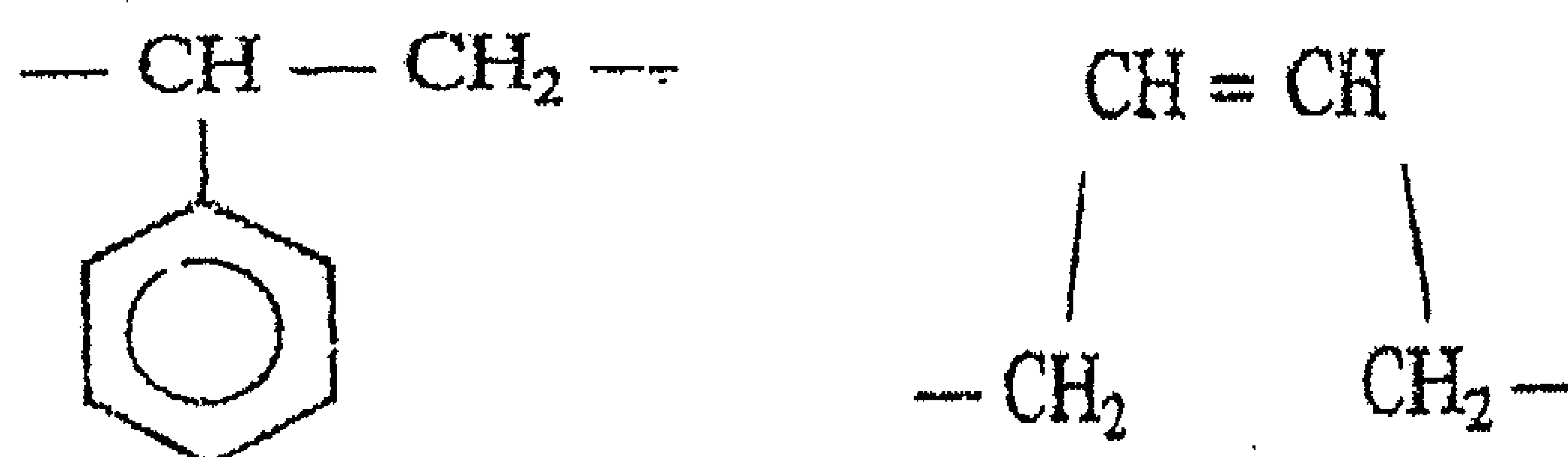
أ- **البوليمرات المتجانسة** Homopolymers : تسمى البوليمرات التى تتكون من نوع واحد من الوحدات التركيبية بالبوليمرات المتجانسة، على سبيل المثال، يتكون البولى ايثيلين من نوع واحد من الوحدات التركيبية وهى وحدات الأيثيلين (–CH2–CH2 –) وكذلك الحال مع بولى تيرفيثالات الأيثيلين الذى يتكون من تير فيثالات الأيثيلين كوحدات تركيبية:



ب- **البوليمرات المشتركة (الكوبوليمرات)** Copolymers: تتكون السلاسل البوليمرية لهذا الصنف من البوليمرات من أكثر من نوع واحد من الوحدات التركيبية، كما أنها تتكون نتيجة لأستخدام أكثر من مونومير واحد. ويلاحظ أن تركيب الوحدات التركيبية المختلفة فى سلسلة البوليمر هو الذى يحدد طبيعة وخواص الكوبوليمر. وتمتاز الكوبوليمرات بخواص تطبيقية هامة حيث يمكن من خلال البلمرة المشتركة co-polymerization تحسين الكثير من خواص البوليمرات وادخال الكثير من الخصائص الجديدة فى البوليمر المشترك. وعلى سبيل المثال، لو أخذنا كوبوليمر الأستيرين بيوتادايين

نجد أنة يتكون من نوعين من الوحدات التركيبية هى:

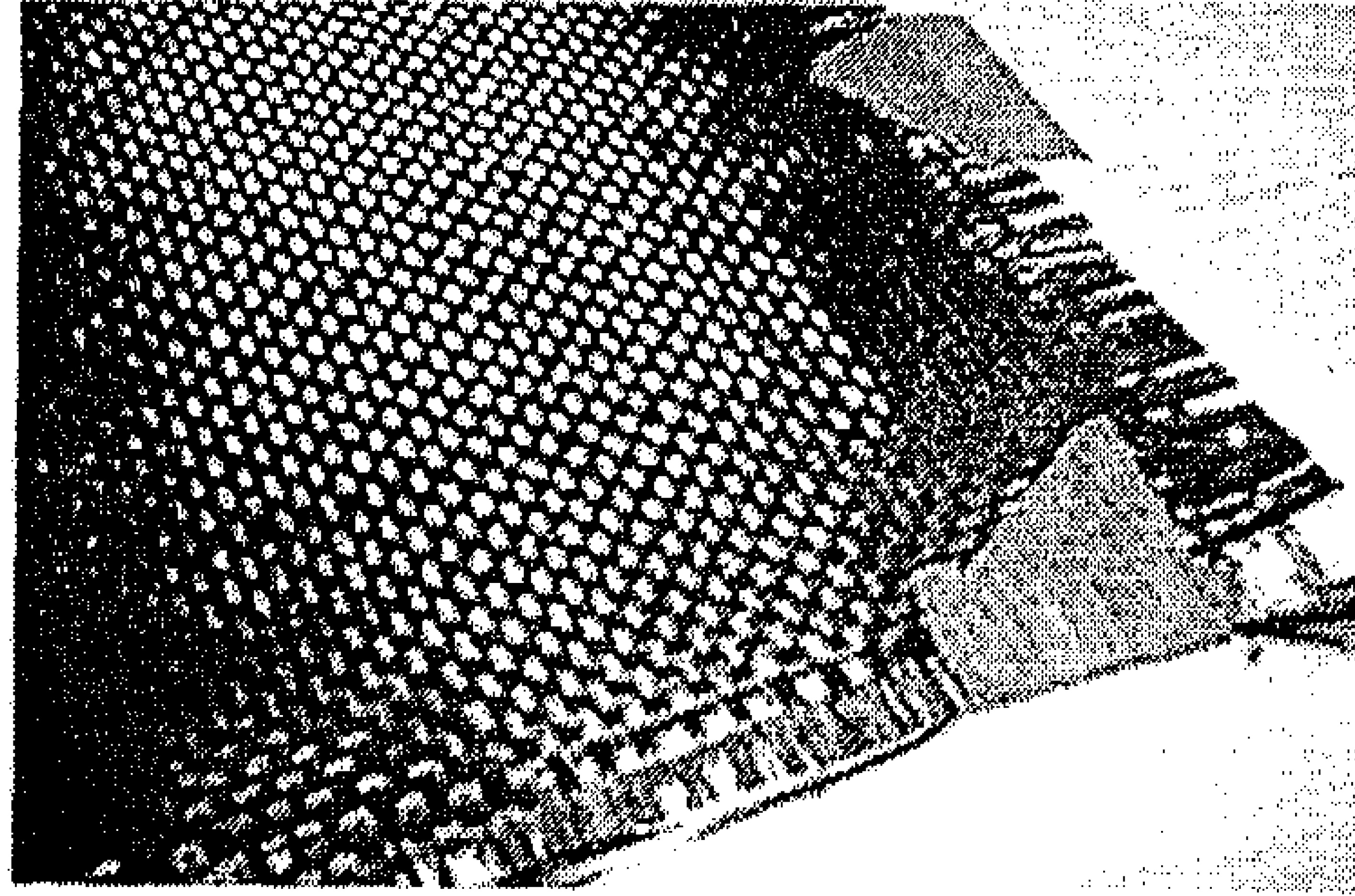
styrene butadiene copolymers



ويمتاز البوليمر الناتج بخواص تختلف عن خواص البولى ستيرين والبولى بيوتادايين.

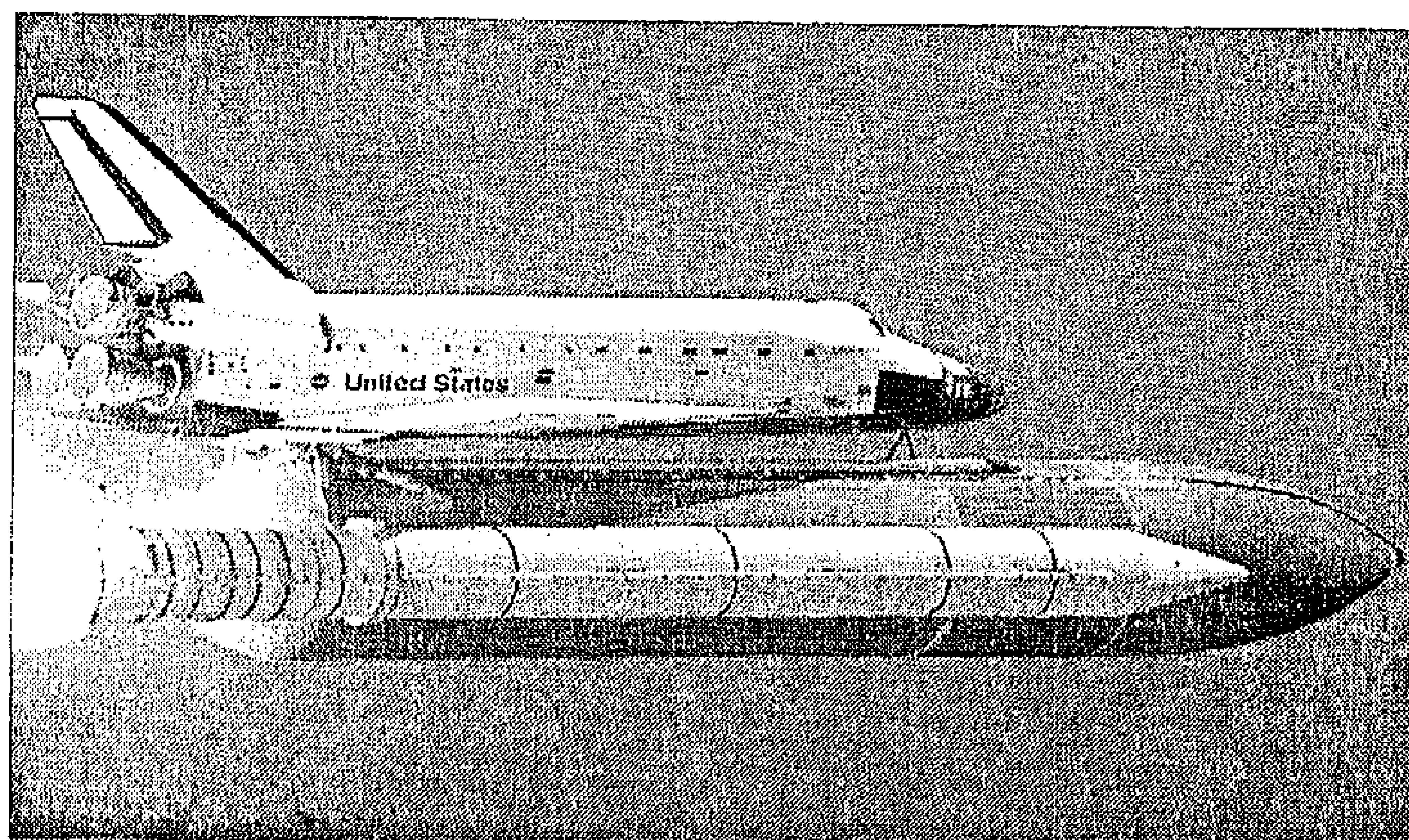
ج- البوليمرات المركبة CompositePolymers:

يقصد بالبوليمرات المركبة المواد البوليمرية التى تتكون من نوعين من المكونات أو أكثر ، وهى تتضمن طورين أو أكثر ، أى أنها غير متجانسة فى المدى المجهرى على الأقل. وتتكون البوليمرات المركبة من إضافة بعض المكونات الأخرى إلى البوليمر المتجانس بهدف تغيير بعض خواصة وإدخال صفات جديدة على البوليمر.



شكل (34)قطعة من القماش المصنوع من خيوط ألياف الكربون كعنصر مألوف فى البوليمرات المركبة.

وتستخدم البوليمرات التركيبية فى العديد من التطبيقات مثل الخرسانة المقواة ، وفى صناعة العديد من المنتجات المقاومة للحرارة العالية ، مثل الألياف الكربونية والمستخدمة كثيراً فى برامج وكالة ناسا للفضاء ، والتى تستخدمها لحماية الغلاف الخارجى لمكوك الفضاء من الحرارة العالية الناتجة عن دخول المكوك إلى الغلاف الجوى للأرض ، حيث يمكن لنسيج ألياف الكربون المقواة تحمل درجات حرارية عالية تصل إلى 1510م[5]. ولصناعة هذة الألياف المقواة وهى مادة رمادية اللون خفيفة الوزن ، تصنع من قماش رايون الجرافيت المشبع براتنج الفينول. وبعد التسوية عند درجة حرارة عالية فى الأوتوكلاف ، تتعرض الصفائح للمعالجة الحرارية لتحويل الراتنج إلى كربون ، وتشبع بكحول فيرفيورال فى غرفة مفرغة من الهواء ، لأحداث نضج وتسوية ولتحويل الكحول إلى كربون. وحتى يمكن توفير الحماية تجاة الأكسدة فإن الطبقة الخارجية لألياف الكربون المقوى تحول إلى كربيد السليكون.



شكل (35) صورة لمكوك الفضاء الأمريكى.

أهم الصفات المرغوب الحصول عليها فى البوليمر المركب الناتج من البوليمر المتجانس:

1 - زيادة صلادة وجساءة البوليمر وقوتة وثبات أبعادة مع زيادة مقاومة البوليمر للصدمات.

2 - رفع درجة حرارة التشوة للبوليمر.

3 - زيادة التضاؤل الميكانيكى للبوليمر.

4 - تقليل نفاذية البوليمر للغازات والسوائل.

5 - تغير بعض الصفات الكهربية للبوليمر وخفض تكلفتة.

جدول رقم (9)تغير بعض صفات البولى ايثيلين عند تقويتة بالألياف الزجاجية.

الخواص	النسبة المئوية الوزنية للألياف الزجاجية %			
	صفر	10	20	30
مقاومة الشد	25,5	41,8	60,9	69,8
مقاومة الألتواء	20,7	44,2	67,2	84,7
معامل الالتواء	8,6	24,3	40,3	54,9
درجة حرارة التشوة تحت قوة	71	116	129	130
مقاومة التصادم (طريقة التساقط بالكرات)	18,1	4	2,8	1,7

إن هذا لايعنى أن جميع المزايا السابقة يمكن أدخالها إلى بوليمر واحد بإضافة مكونات معينة إلا أنها تعتمد على طبيعة البوليمر ونوع المادة المضافة إلى البوليمر، لأن إضافة

بعض المكونات إلى البوليمر تصاحبة بعض الصعوبات والمشاكل التصنيعية، وتغير بعض الصفات الفيزيائية للبوليمر وعلية، يجب أن توازن الصفات الناتجة مع التغيرات الغير مرغوبة والصعوبات المرافقة لعمليات التصنيع. وصفات البوليمر المركبة تحددها صفات المكونات المضافة إلى البوليمر مثل حالتها الفيزيائية وطبيعة دقائقها وطبيعة التداخل بين البوليمر والمواد المضافة. ويوجد أنواع من المواد المضافة منها مايلى:

1 – المواد المالئة:تكون عادة من مواد صلدة تضاف للبوليمر بغرض زيادة حجمة وصلادتة.

جدول رقم (10)

بعض المواد المالئة المستخدمة مع بعض البوليمرات الهامة صناعياً لتكوين البوليمرات المركبة.

اسم البوليمر	المواد المالئة المستخدمة
بولى ستيرين	اسبستوس– كرات زجاجية دقيقة – ملح
كوبوليمر ستيرين –اكريلونيتريل	اسيتانيلايد– انثراسين– كرات زجاجية
بولى ايثيلين	سليكا –كربون اسود–مسحوق الألومونيوم – كاولين
بولى بروبيلين	اسبستوس
بولى كلوريد الفينيل الملدن	كرات زجاجية– كربونات الكالسيوم – كاولين
راتنجات الأيبوكسى	كرات زجاجية– رمل
بولى يوريثان	كربون اسود – مسحوق الزجاج
مطاط بيوتيلى	كربون اسود
مطاط الأيثيلين– بروبيلين	

2 - **الملدنات** Plasticisers :

عبارة عن سوائل ذات درجة غليان مرتفعة. وتمتاز الملدنات بالثبات الحرارى الجيد. وعند اضافة الملدنات إلى البوليمرات تقل صلادتها، وتزداد مرونتها، وتنخفض درجة أنتقالها الزجاجية ودرجة أنصهارها.

3 - توجد بعض الأضافات على شكل ألياف أو أسلاك معدنية.

د- المخاليط البوليمرية: يتكون هذا الصنف من البوليمرات نتيجة مزج نوعين أو أكثر من البوليمرات مزجاً فيزيائياً، ويكون للمزيج الناتج خواص ميكانيكية مرغوبة. وهذا النوع من البوليمرات مألوف في مجال الألياف الصناعية حيث تصنع الكثير من المنسوجات من مخاليط بوليمرية مختلفة، على سبيل المثال، مزيج من القطن والبولى استر أو الصوف والأكريليك او النايلون والقطن وغيرها، وكذلك البولى ستيرين القابل للتمدد الذى يعتبر مزيج من البولى ستيرين والبولى بيوتادايين.

سادساً :تصنيف البوليمرات وفقاً لنوع التفاعل الكيميائى المؤدى إلى تكوينها:

يوجد طرق مختلفة لتصنيف التفاعلات الكيميائية التى تؤدى إلى تحضير البوليمرات، فمن الممكن أن تصنف التفاعلات البوليمرية:على أساس النوعية الميكانيكية التى تتم بها التفاعلات. ومن الممكن أن يكون التصنيف على طبيعة الجزيئات البوليمرية المتكونة أو غير ذلك، ويتم التقسيم إلى نوعين:

أولاً: التصنيف القديم للبوليمرات ويشمل:

أ- البوليمرات الناتجة من تفاعلات التكثيف. ب- البوليمرات الناتجة من تفاعلات الأضافة.

ثانياً: التصنيف الحديث للبوليمرات المبنى على ميكانيكية نمو السلسلة البوليمرية:

Classification of Polymers Based on the Polymerization Reaction

أ- البلمرة ذات النمو المتسلسل السريعة نسبياً. ب- البلمرة ذات النمو التدريجى.

أولاً: التصنيف القديم للبوليمرات ويشمل: أ- بوليمرات التكثيف:

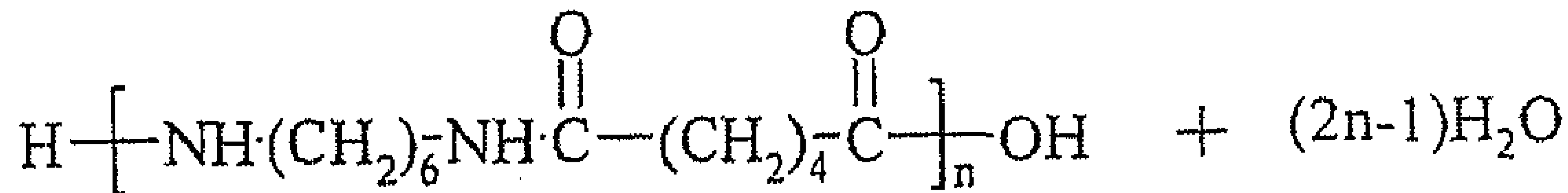
هذة البوليمرات تكون صيغة الوحدة التركيبية المتكررة لجزيئاتها مختلفة عن صيغة المركب البسيط وهو المونومير الذى يتكون البوليمر من تفاعل جزيئاتة مع بعضها. وتتكون هذة البوليمرات نتيجة لتفاعلات التكثيف المعروفة فى التفاعلات العضوية مثل تفاعلات تكوين الأستر وتكوين الأميد وغيرها، والتى ينتج من تكوينها خروج جزيئات الماء أو

الأمونيا وغيرها. وخروج هذا المنتج الثانوى هو السبب وراء أختلاف صيغة الوحدة التركيبية للبوليمر عن صيغة المونومير، وبالتالى فإن الصيغة الجزيئية للوحدة المتكررة فى البوليمر تكون أصغر من مجموع الصيغتين الجزيئيتين للمونومرين المتحدين، كما فى المثال التالى:



$$nH_2N(CH_2)_6NH_2 \quad + \quad HOOC-n(CH_2)_4-COOH \longrightarrow$$

حامض الاديبيك   هكسا مثيلين داى أمين



$$H-\!\!\left[NH(CH_2)_6NH\overset{O}{\overset{||}{C}}-(CH_2)_4-\overset{O}{\overset{||}{C}}\right]_n\!\!-OH \quad + \quad (2n-1)H_2O$$

Nylon 66   66 نيلون

فالصيغة الجزيئية للبوليمر الناتج poly(hexamethylene adipamide) تكون كالتالى:



$(C_{12}H_{22}NO_2)n$: بينما الصيغة الجزيئية للمونومر هى $(C_6H_{10}O_4+C_6H_{16}N_2)$

حيث أن ($C_6H_{10}O_4$) يمثل هكسا ميثيلين داى أمين :



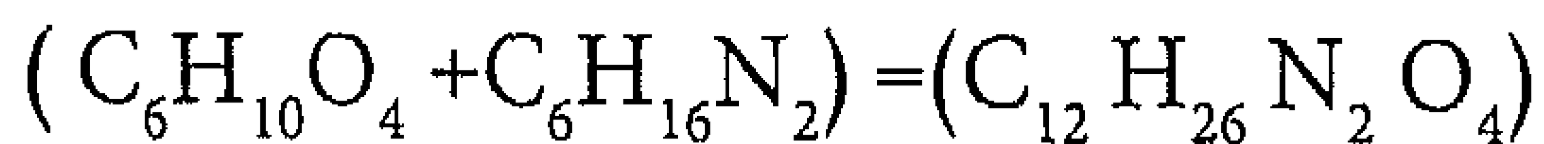
$(H_2N-(CH_2)_6NH_2)$

بينما يمثل الرمز $C_6H_{10}O_4$



حامض الأديبيك $(HOOC-(CH_2)_4-COOH)$

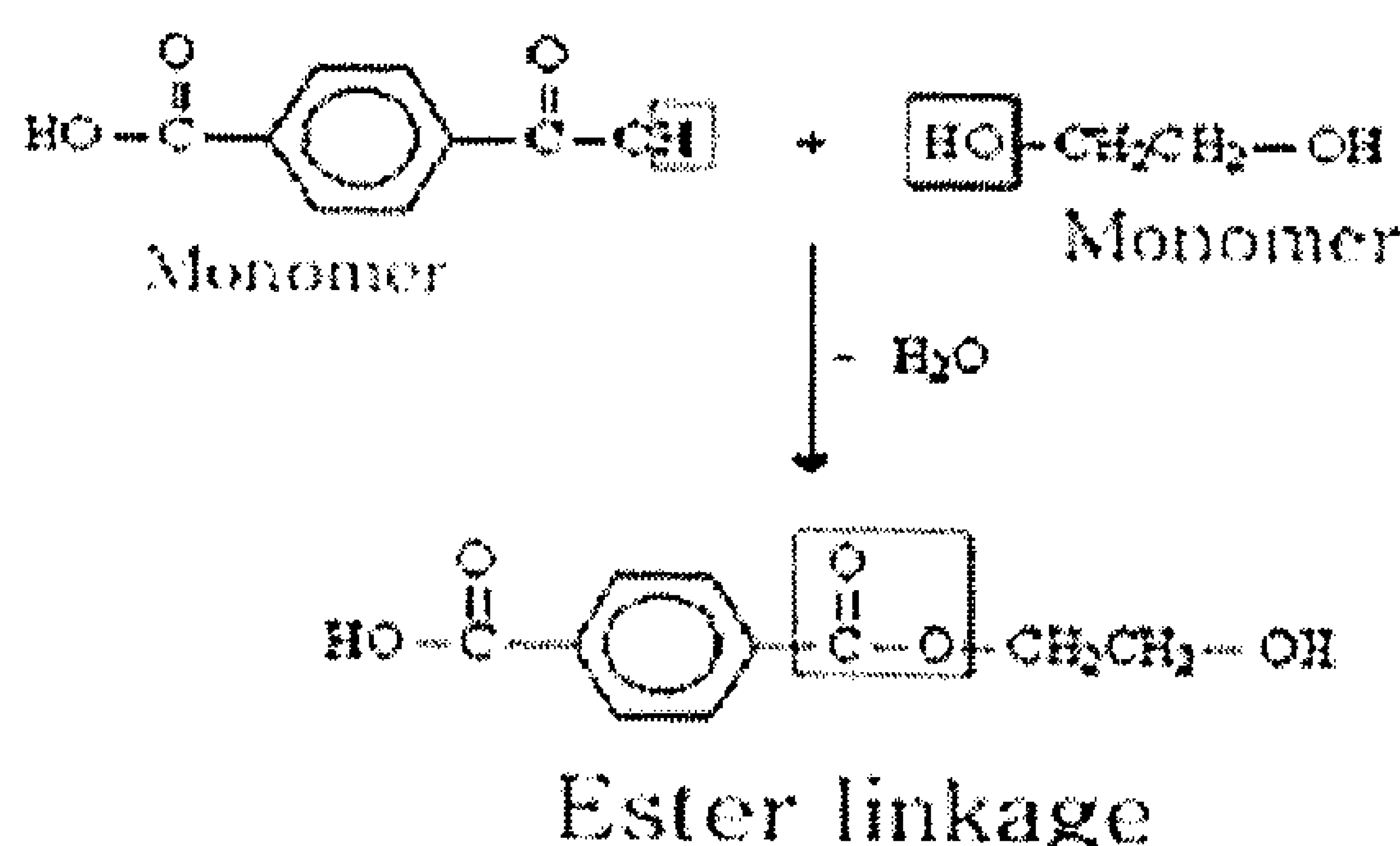
ومجموع ذرات الجزيئة من الأول والجزيئة من الثانى هو:



$$(C_6H_{10}O_4+C_6H_{16}N_2)=(C_{12}H_{26}N_2O_4)$$

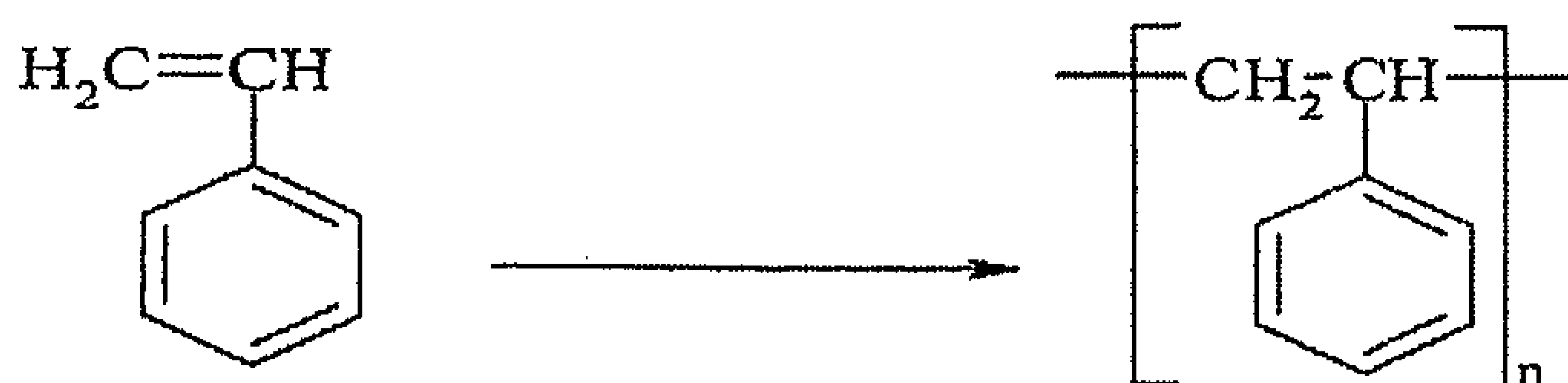
ويلاحظ ان صيغة البوليمر تحتوى على عدد من الذرات اقل من ذرات المونومير المتحدة، ويرجع السبب فى ذلك إلى فقد جزىء من الماء عند اتحاد جزىء من حامض الاديبيك مع جزىء من هكسا ميثيلين دتى أمين كما هو واضح من المعادلة السابقة.

مثال أخر على البلمرة بالتكثيف:يتم ربط المونوميرات بإزالة الماء من مجموعات الهيدروكسيل، وكذلك بربط المونوميرات برابطة الأيثير أو الأستر



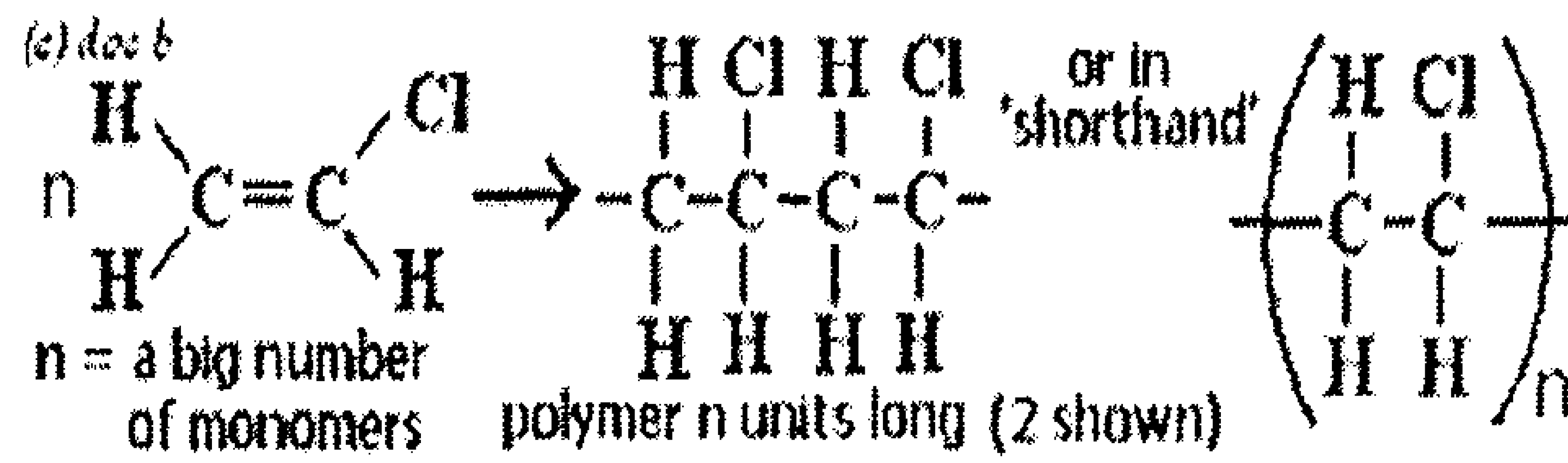
ب - **البوليمرات الناتجة من تفاعلات الأضافة** Addition polymers

هذة البوليمرات تكون صيغة الوحدة التركيبية المتكررة لجزيئاتها متشابهة تماماً مع صيغة جزيء المركب البسيط (المونومير) الذى يتكون البوليمر من تفاعل جزيئاته. وتتكون هذة البوليمرات نتيجة تفاعلات الاضافة لمركبات الأوليفينات الهيدروكربونية غير المشبعة، ولذلك لاينتج من تكوينها خروج أى مواد ثانوية مثل مايحدث عند تكوين بوليمرات التكثيف، ومثال ذلك،البولى ستيرين الذى ينتج من بلمرة الأستيرين كما هو موضح كالتالى:



الصيغة الجزينية هى $[C_8H_8]$ الصيغة الجزيئية هى $[C_8H_8]_n$

وتتضمن البلمرة التكثيفية ربط المونوميرات الخاصة بالمركبات الغير مشبعة.



ثانياً التصنيف الحديث للبوليمرات المبنى على ميكانيكية نمو السلسلة:

Classification Based on the Mechanism of Chain Growth

يأخذ هذا النوع من التصنيف للبوليمرات بعين الأعتبار الصفات الفيزيائية والطبيعية للبوليمر الناتج وخاصة الوزن الجزيئى للبوليمر الذى تعتمد علية معظم الصفات الميكانيكية والفيزيائية للبوليمرات. إن طبيعة البوليمر الناتج تعتمد كلياً على ميكانيكية تفاعلات البلمرة والخطوات التى تم بها عملية بناء السلسلة البوليمرية، ولذا فإن صفات البوليمر الناتج تعتمد على ميكانيكية نمو السلسلة.

البلمرة ذات النمو المتسلسل السريعة نسبياً: تمتاز البلمرة ذات النمو المتسلسل السريعة نسبياً بأن Active center العملية تبدأ بالخطوة الأولى المسماة بخطوة البدء وفيها يتكون المركز الفعال الأولى القابل للنمو والأتحاد بمونومير ثانى وثالث وهكذا فإن المركز الفعال المتكون يكون نشطاً بحيث ينمو بسرعة هائلة جداً بمجرد تكوينة مؤدياً إلى تكوين سلسلة بوليمرية طويلة عالية فى الوزن الجزيئى. وتمتاز هذة التفاعلات بصورة عامة بأنها تتم من خلال ثلاثة خطوات أساسية هى:

1. البدء initiation.
2. التكاثر propagation .
3. الإنتهاء Termination .

وتكون هذة الخطوات مختلفة فى السرعة وفى الميكانيكية، كما أن سرعة خطوة التكاثر تكون أكبر من سرعة الخطوات الأخرى، وهو الأمر الذى يؤدى إلى تكوين سلسلة بوليمرية طويلة خلال وقت قصير.

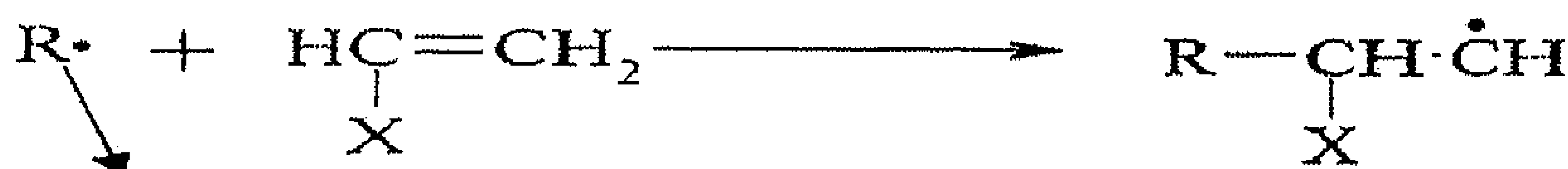
ميكانيكية بلمرة مونوميرات الفينيل بواسطة الجذور الحرة:

Mechanism of Free Radical Polymerization of Vinyl Monomers

وحيث ($CH_2=CH$) حتى يمكن توضيح ميكانيكية البلمرة نأخذ مونومير صيغتة الجزيئية قد تكون مجموعات مختلفة. وتبدأ عملية البلمرة بواسطة الجذور الحرة فى وجود بعض المواد البادئة للتفاعل تسمى البادئات وتكون مصدراً لتوليد الجذور الحرة داخل وعاء التفاعل. وتتكون الخطوات الثلاث لتفاعل البلمرة بالجذور الحرة كما يلى:

1 – مرحلة البدء: وتتضمن تفكك البادىء مكوناً جذور حرة ثم أضافة هذة الجذور الحرة إلى جزيئات المونومير مكونة مراكز فعالة(جذور حرة جديدة).

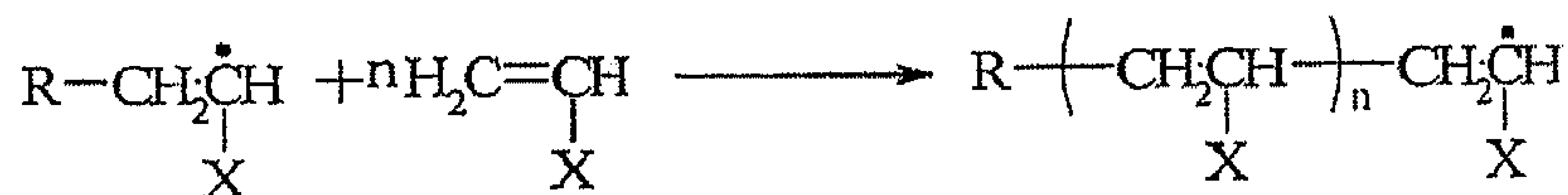




جذر حر　　　　(جذر حر جديد)

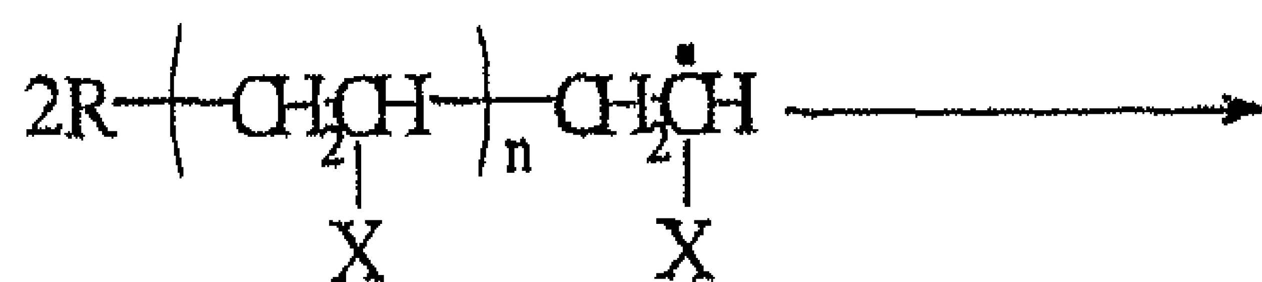
مركز فعال (Active center)

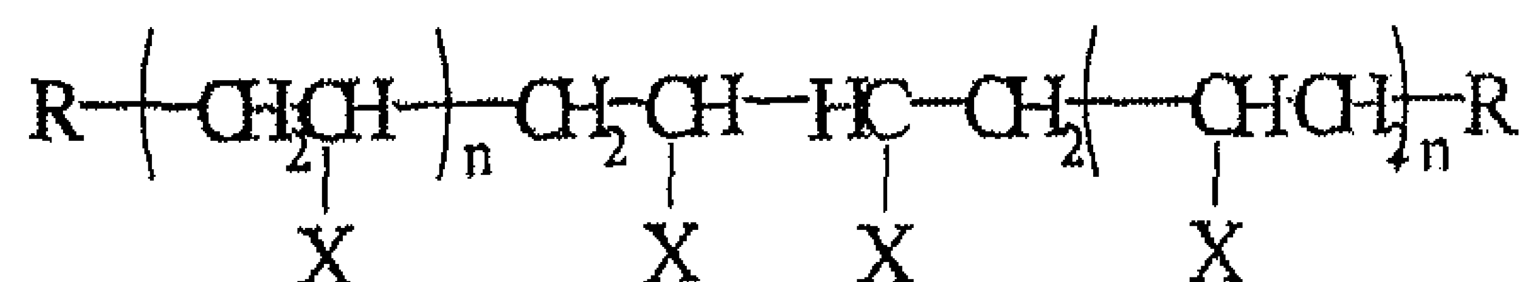
2 – مرحلة التكاثر: تتضمن هذة المرحلة نمو المركز الفعال وذلك بإضافتة إلى الرابطة المزدوجة لمونوميرات أخرى كما هو موضح فى المخطط التالى:



السلسلة البوليمرية النامية

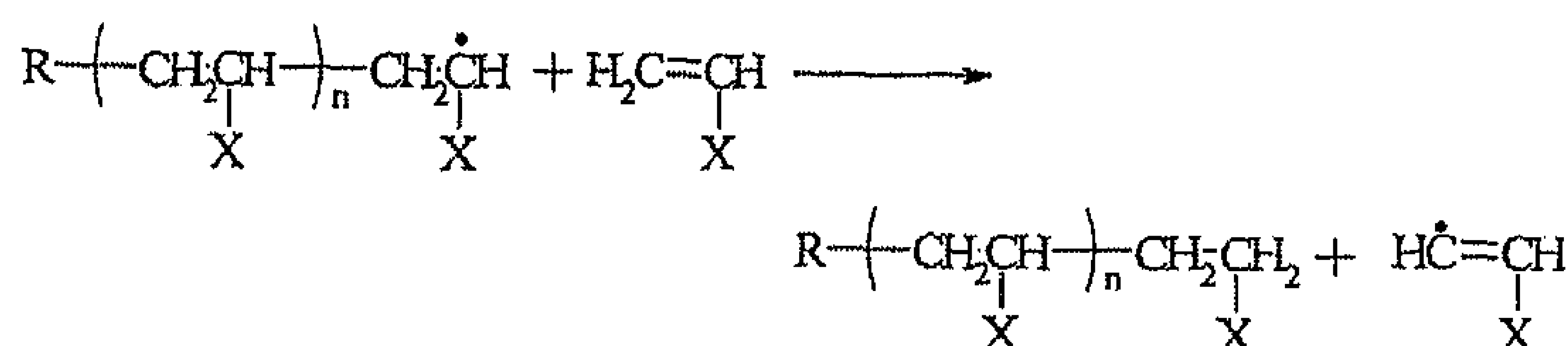
3 –مرحلة الأنتهاء: تتضمن هذة المرحلة أختفاء المراكز الفعالة على السلسلة النامية وأنتهائها. Termination Stepوتتم عملية الأنتهاء بواسطة تفاعلات مختلفة تسمى تفاعلات الأنتهاء. أهم تفاعلات الأنتهاء مايلى: أ– تفاعلات الأنهاء بواسطة ازدواج الجذور الحرة:



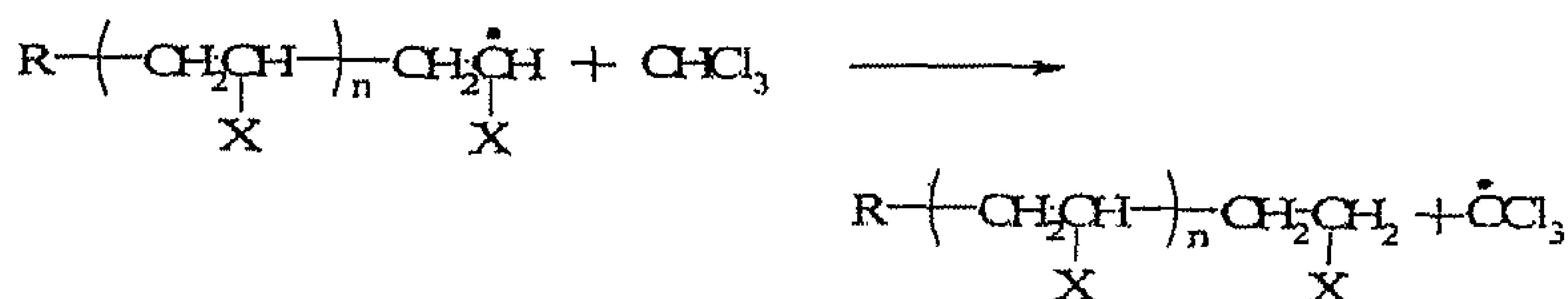


ب- تفاعلات الأنتهاء نتيجة انتقال السلسلة النامية:قد يتم أنتقال السلسلة النامية إلى المونومير أو إلى المذيب أو إلى السلسلة البوليمرية ذاتها كما هو موضح فى التفاعلات الأتية:

1 - انتقال السلسلة النامية إلى المونومير:

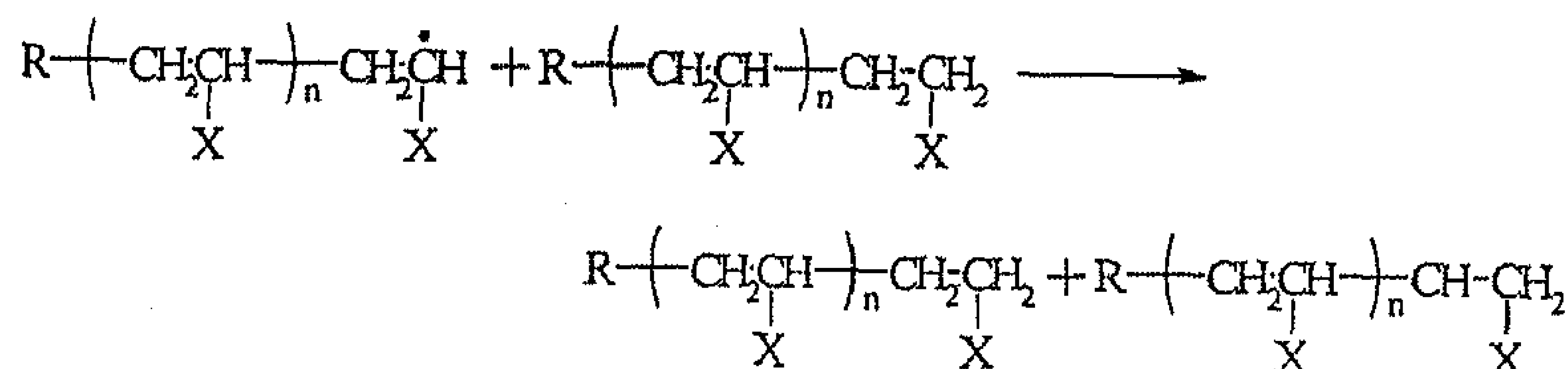


2 - أنتقال السلسلة إلى المذيب:



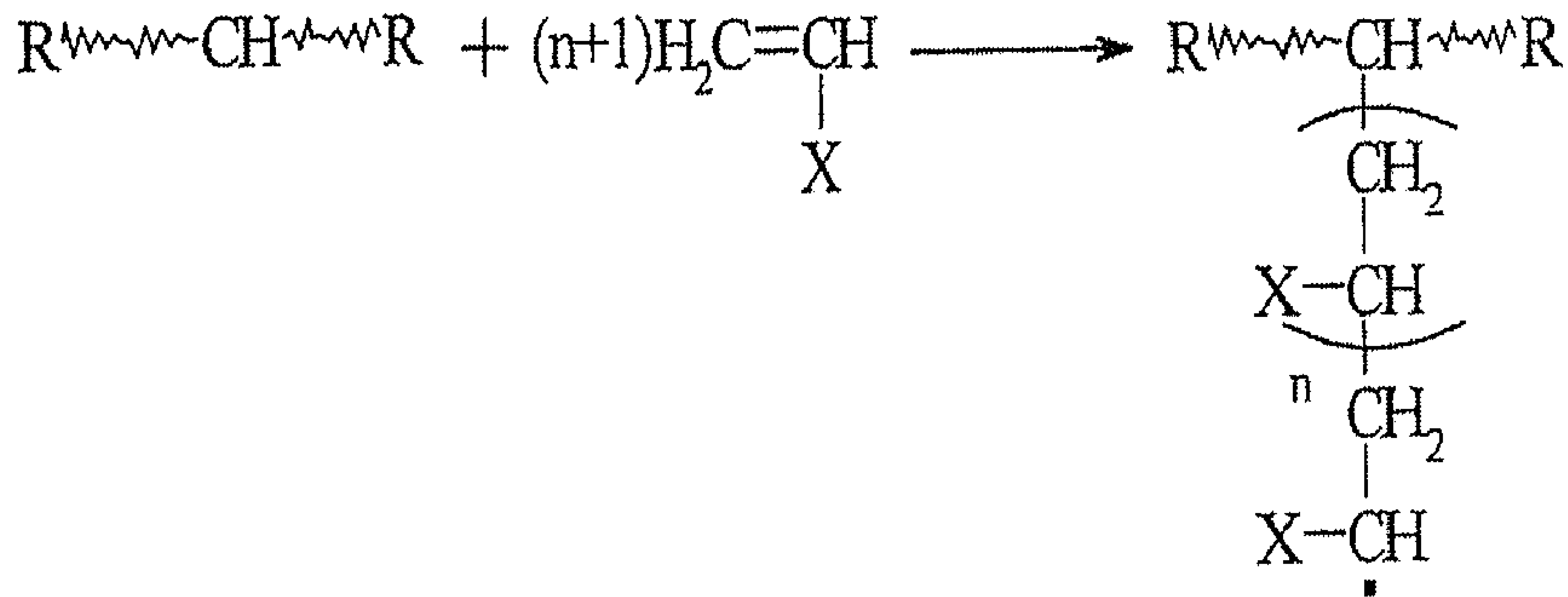
3 - أنتقال السلسلة البوليمرية إلى البادىء: يمكن أن تتحد السلسلة البلوليمرية مع الجذر الحر للبادىء ويسمى هذا النوع من الأنتهاء بالأنتهاء الأولى للجذر الحر. وتزيد سرعة تفاعل الأنتهاء بهذة الطريقة بزيادة تركيز البادىء وخفض درجة حرارة البوليمر.

4 - أنتقال السلسلة النامية إلى جزيئات بوليمرية منتهية:

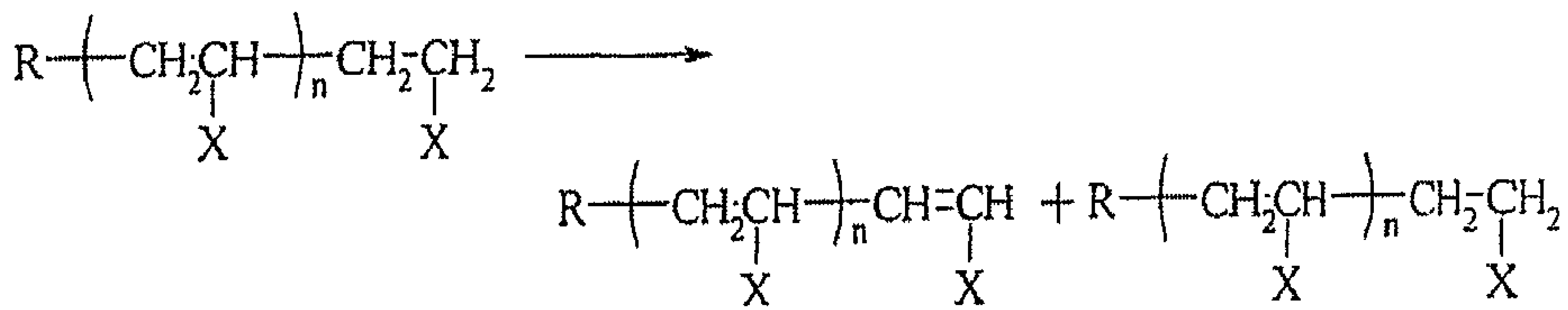




5 – انتقال السلسلة إلى نفسها: يحدث ذلك أحيانا فى البولى ايثيلين. ويلاحظ أن المركز الفعال الجديد المتكون من جزيئة البوليمر قادر على النمو بإضافة مزيد من المونوميرات مكوناً بذلك جزيئة بوليمرية غير متفرعة.



ج– تفاعلات الأنتهاء بواسطة تفاعلات الأضمحلال: تشترك هنا سلسلتان ناميتان فى هذة التفاعلات حيث تتحول أحدهما إلى سلسلة منتهية برابطة مزدوجة، والأخرى تتحول إلى سلسلة بوليمرية مشبعة غير قادرة على النمو كما هو موضح بالمعادلة التالية:



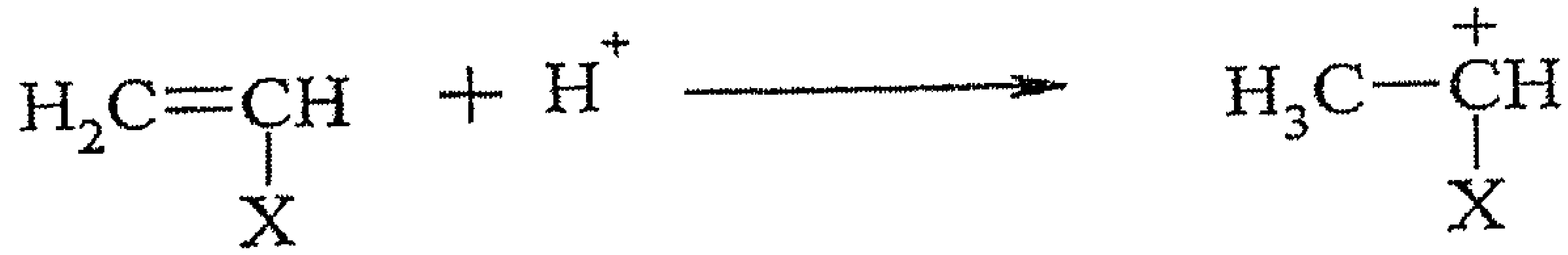
د– تفاعلات الأنتهاء الناتجة عن اضافة عوامل خاصة تنهى السلاسل النامية: هناك أنواع مختلفة من هذة العوامل التى تستطيع ان توقف تفاعلات التكاثر أو تقلل من سرعتها، وذلك بتفاعلها مع المراكز النامية الفعالة، وتسمى هذة العوامل بالعوامل المانعة. ويوجد مواد اخرى تسمى العوامل المؤخرة لتفاعلات النمو أو المعوقات، والأختلاف بين هذين النوعين هو فى مدى تأثيرهما على تفاعلات النمو، فالنوع الأول يمكنة أن يتفاعل مع السلاسل النامية ويوقف تفاعلات التكاثر ايقافاً تاماً.

ميكانيكية بلمرة مونوميرات الفينيل بواسطة تكوين الآيونات الموجبة(الكاتيونية):

تتضمن هذة الميكانيكية ثلاث مراحل اساسية موضحة كالتالى:

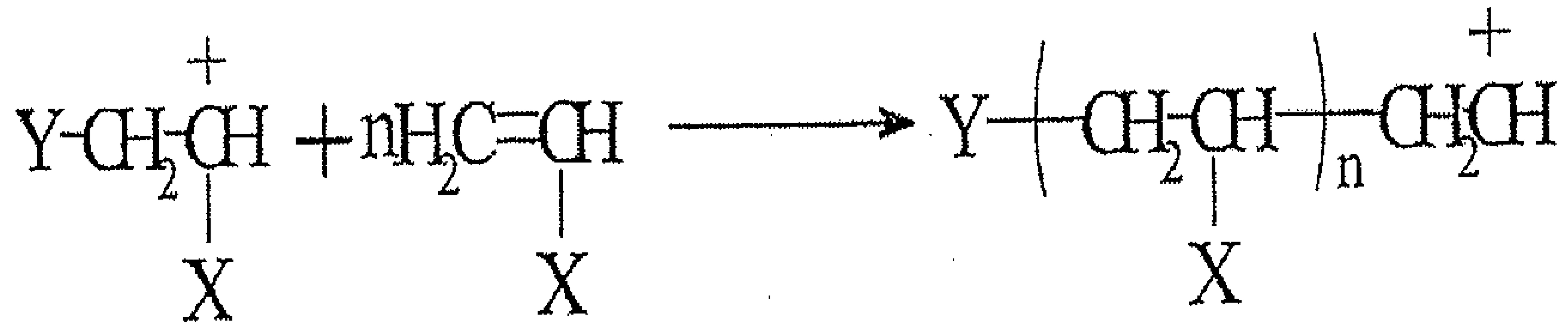
1 – **مرحلة البدء**: تتضمن هذة المرحلة ارتباط جزيئة البادىء بالمونومير وتكوين مركز فعال بهيئة آيون موجب(كاتيون)، ولذلك يكون البادىء عادة حامض

بونستيد أو حامض لويس مع الماء، ولو فرضنا أن البادىء هو آيون الهيدروجين الآتى من حامض بروتونى مثل حامض الهيدروكلوريك أو الكبريتيك فإن مرحلة البدء تكون كالتالى:

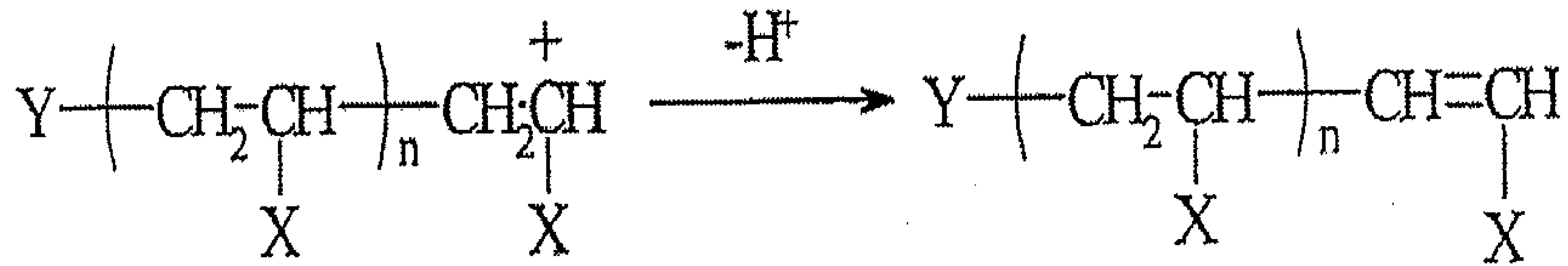


مركز فعال Active center

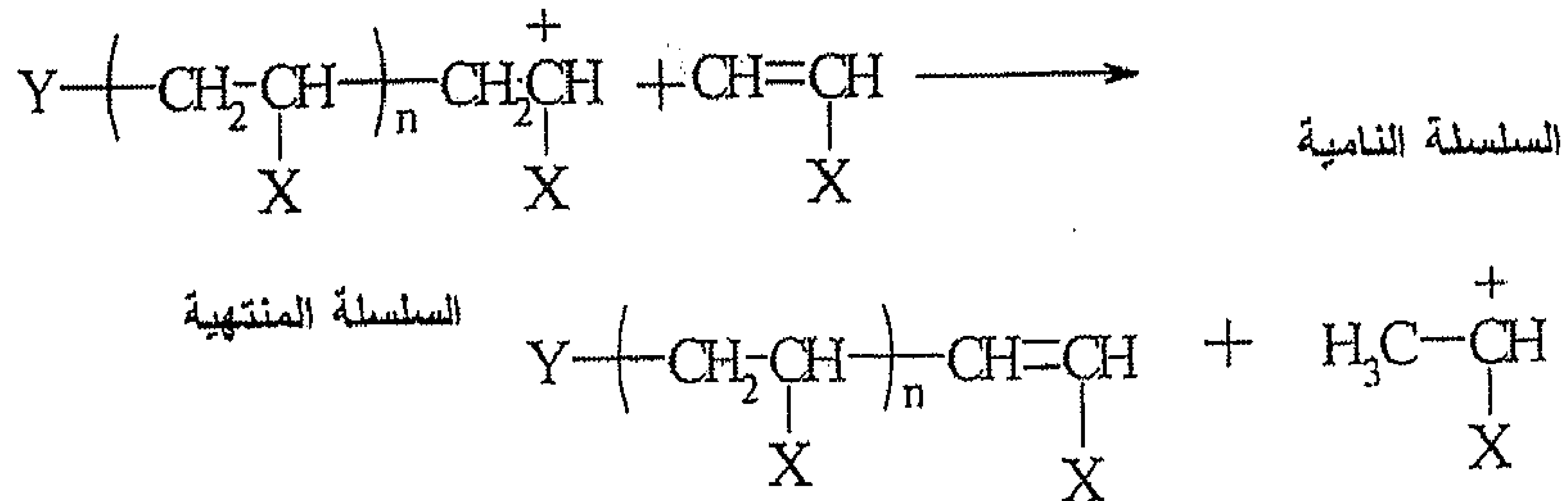
2 – **مرحلة الأنتشار:** تتلخص هذة المرحلة فى أضافة المزيد من المونومير إلى المراكز الفعالة وتكون هذة الخطوة سريعة جداً، كما هو موضح بالمعادلة التالية:



3 – **مرحلة الأنتهاء:** تحدث بفقدان بروتون وتكوين سلسلة بوليمرية منتهية برابطة مزدوجة:



وقد تنتهى فعالية السلسلة النامية من خلال تفاعلات انتقال السلسلة عن طريق أنتقال بروتون من السلسلة النامية إلى جزيئة مونومير كما هو موضح بالمعادلة الأتية:



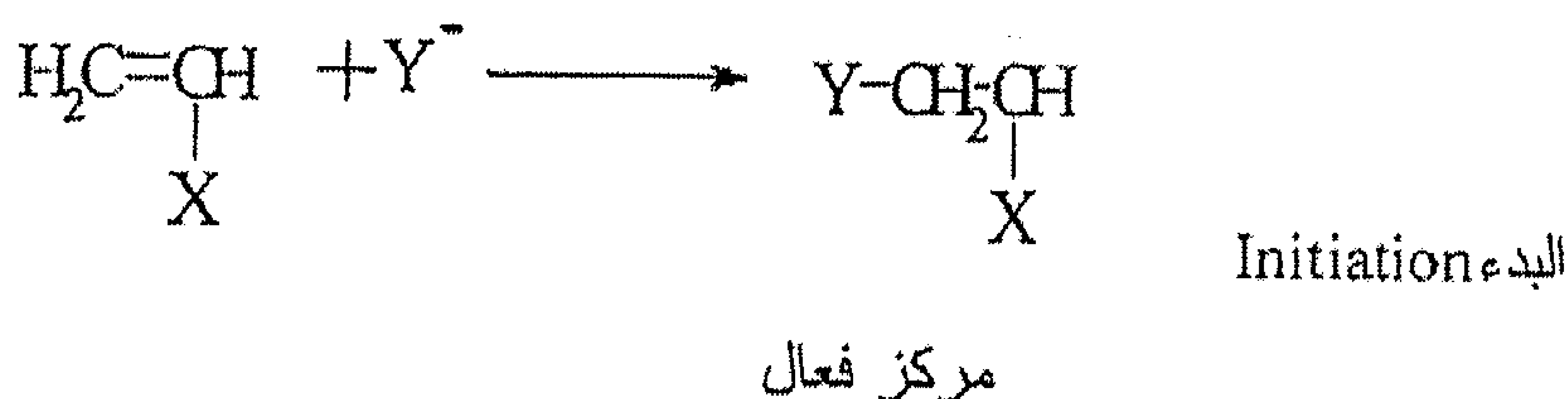
وتنتهى هذة السلسلة عند اضافة آيون سالب قابل للأتحاد بالآيون الموجب.

ميكانيكية بلمرة مونوميرات الفينيل بواسطة تكوين الآيونات السالبة:

Anionic Polymerization of Vinyl Monomers

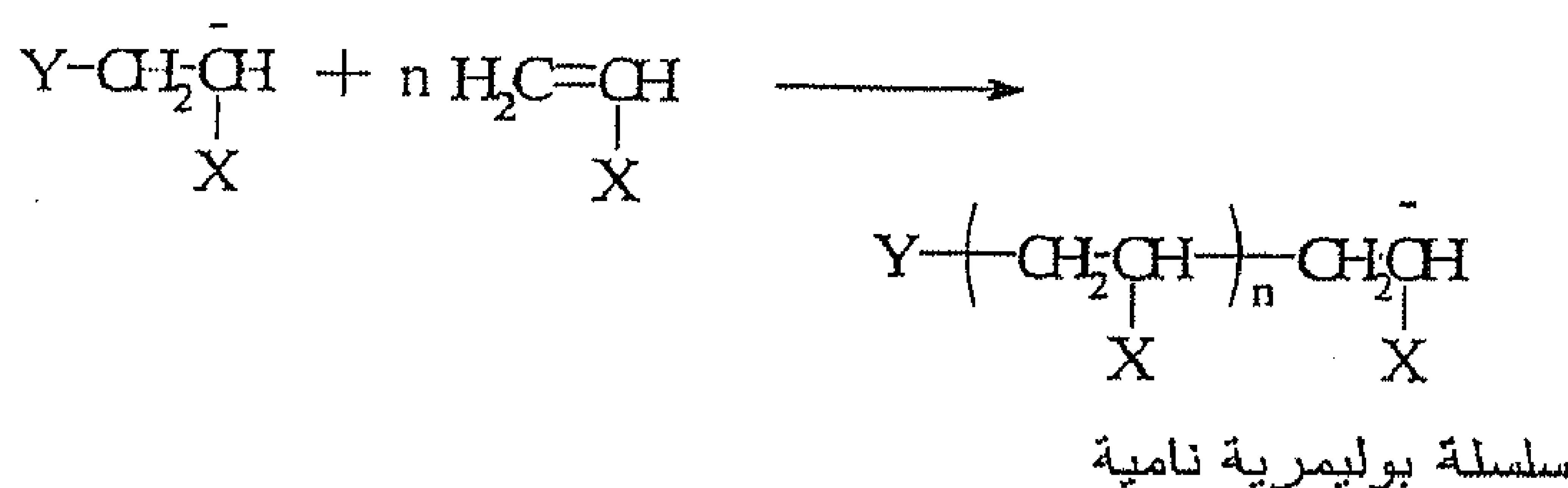
مونوميرات الفينيل التى يمكن بلمرتها بهذة الطريقة هى المونوميرات التى تحتوى على مجموعة ساحبة للألكترونات. وتتضمن هذة الميكانيكية ثلاثة مراحل هى كالتالى:

1 – **مرحلة البدء:** تكون بأضافة البادىء إلى جزيئات المونومير وتكوين مراكز فعالة سالبة الشحنة(آنيونية)، يكون البادىء من نوع قواعد لويس، أى لها مزدوج الكترونى غير مشترك فى تكوين رابطة، أو أن القاعدة تحمل شحنة سالبة مثل آيون الهيدروكسيل، كما فى المعادلات الأتية:



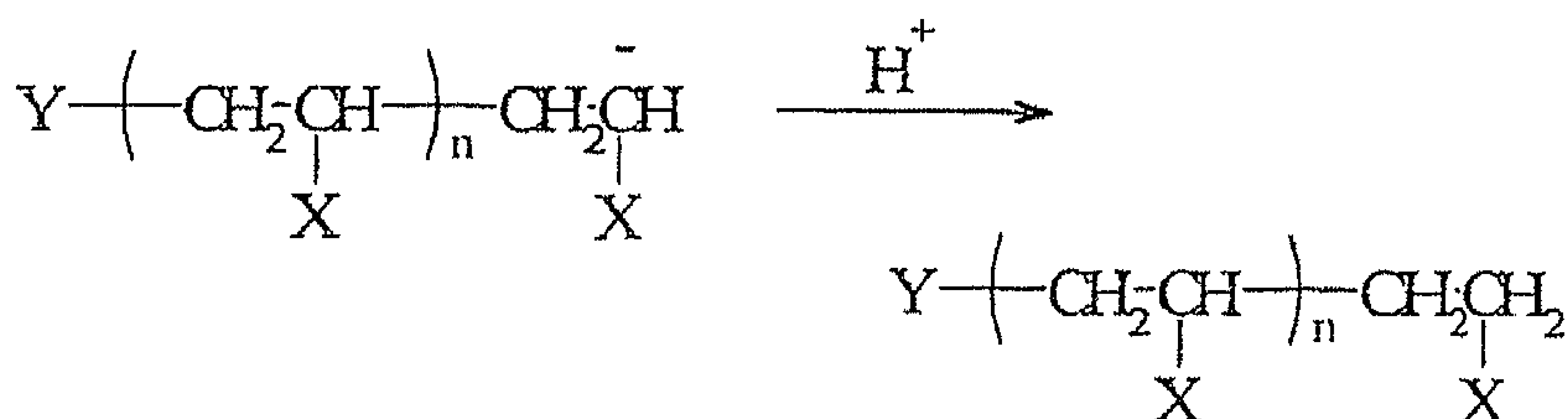
مركز فعال

2 – **مرحلة الأنتشار:**

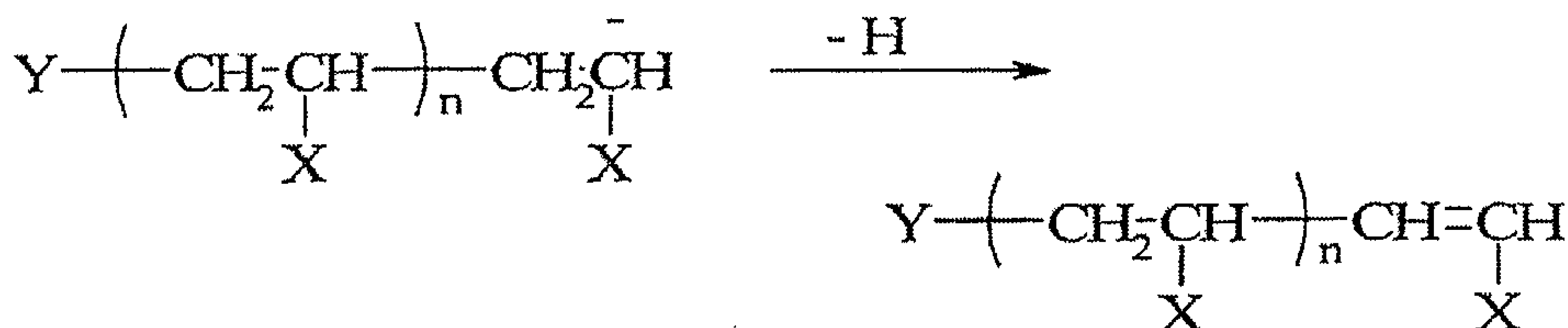


سلسلة بوليمرية نامية

3 – **مرحلة الأنتشار:** تتم مرحلة الأنتهاء فى هذا النوع من البلمرة إما بإنتقال بروتون من وسط التفاعل إلى السلسلة البوليمرية النامية:



أو قد يحدث أحياناً أن تفقد السلسلة النامية آيون هيدريد مكونة رابطة مزدوجة كما في المعادلة الآتية.



ميكانيكية البلمرة البلمرة التناسقية أو المنتظمة فراغياً:

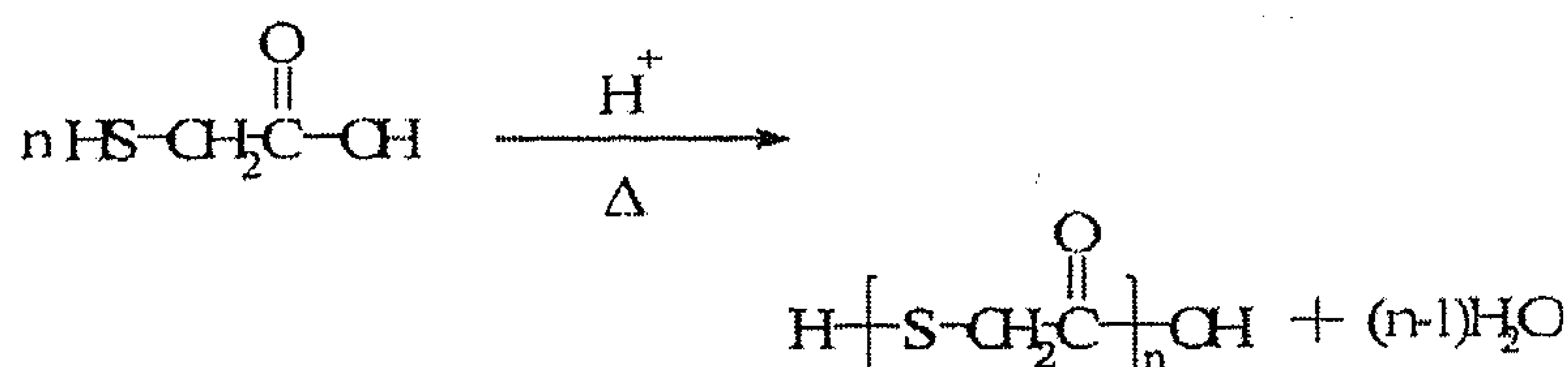
Coordination Polymerization or Sterioregular Polymerization

في الحقيقة إن ميكانيكية هذة البلمرة لاتزال غير معروفة على وجة الدقة فيما إذا كانت آيونية أو بواسطة الجذور الحرة، ولكن المعروف هو أن البلمرة تتم على سطح العامل المساعد الذى يكون عادة من النوع غير المتجانس، وتتم بخطوة واحدة غير آيونية، ويسمى هذا النوع من الميكانيكية الميكانيكية

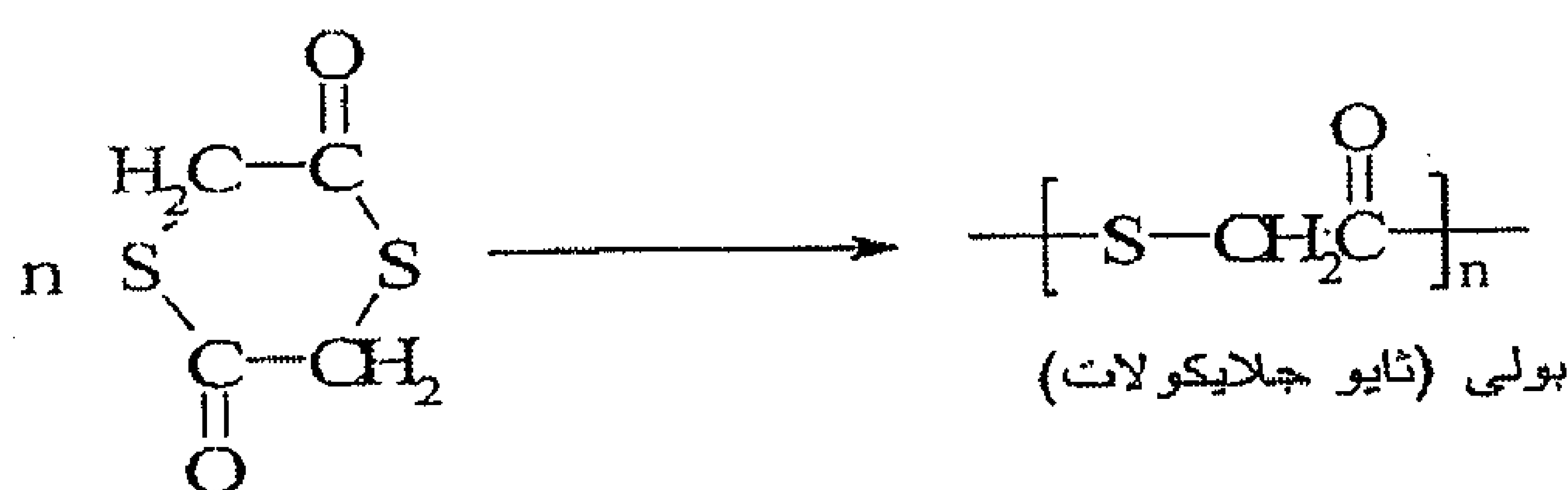
بالميكانيكية المنسجمة. ويمتاز هذا النوع من البلمرة بتكوين بوليمر خطى قليل التفرع ومنتظم من حيث التوزيع الفراغى للمجموعات الكيميائية حول السلسلة البوليمرية، بالأضافة إلى أن البلمرة التناسقية هذة تتم فى درجات حرارة منخفضة.

ب- البوليمرات ذات النمو الخطى(بلمرة النمو التدريجى):لايوجد مركز فعال فى هذا النوع من البلمرة(بلمرة النمو الخطى) كما هو الحال فى البلمرة ذات النمو المتسلسل، بل إن كل جزيئة مونوميرية بإمكانها أن تتفاعل مع غيرها، فترتبط جزيئتان لتكوين جزيئة مضاعفة(المير الثنائى). وقد يرتبط المير الثنائى مع مونومير ثالث لتكوين جزيئة ثلاثية(المير الثلاثى). وتكون هذة التفاعلات بطيئة نسبياً، ولكنها تمتاز بأن سرعة تفاعل مونومير مع مونومير أخر، تكون مساوية لسرعة تفاعل المونومير مع السلسلة البوليمرية المنتهية بالمجموعة الدالة (الوظيفية) مما يؤدى لتكوين عدد كبير من السلاسل البوليمرية المتباينة فى أطوالها، وبمعنى أخر، أن السلاسل البوليمرية الطويلة لاتتكون إلا فى المراحل الأخيرة من التفاعل. وهناك عدد كبير من البوليمرات التى يمكن أن تحضر بإستخدام كلتا

طريقتى البلمرة، أى طريقة البلمرة الخطية، أو طريقة النمو المتسلسل. على سبيل المثال، يمكن تحضير بولى ثايو جليكولات حسب ميكانيكية البلمرة الخطية بإستعمال حامض الثايوجلايكوليك كمونومير مثل المعادلة:

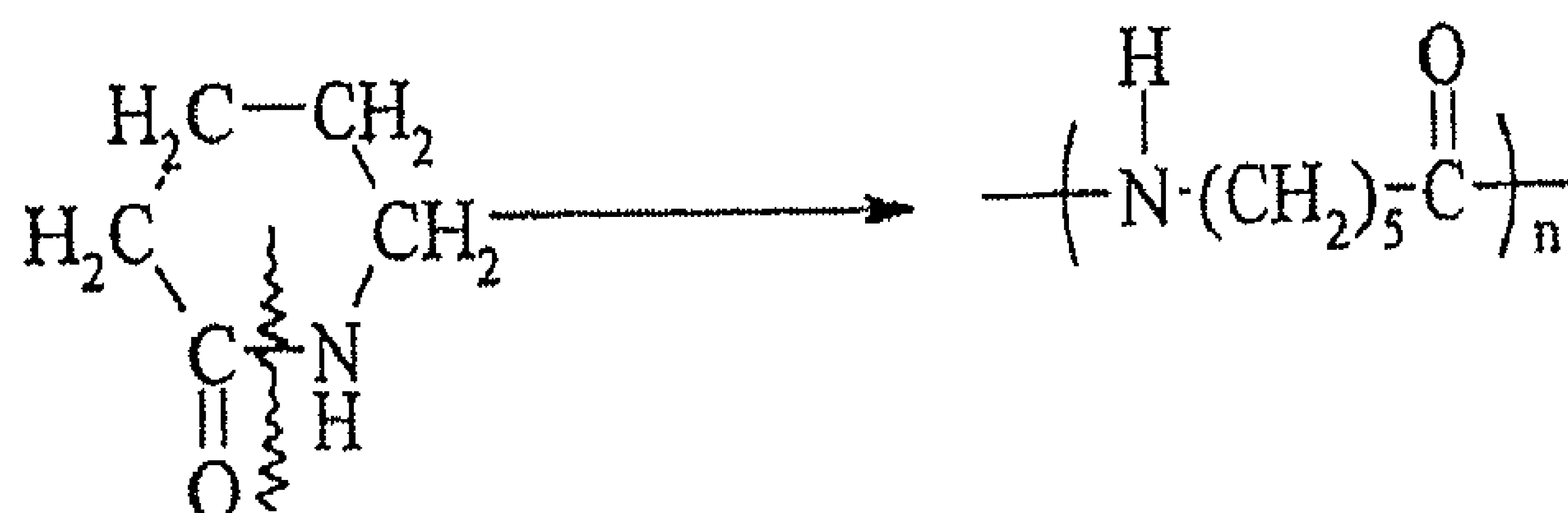


كما يحضر نفس البوليمر حسب ميكانيكية النمو المتسلسل وذلك ببلمرة المونومير ثنائى ثايو جليكولايد عن طريق فتح الحلقة السداسية كما هو موضح كالتالى:

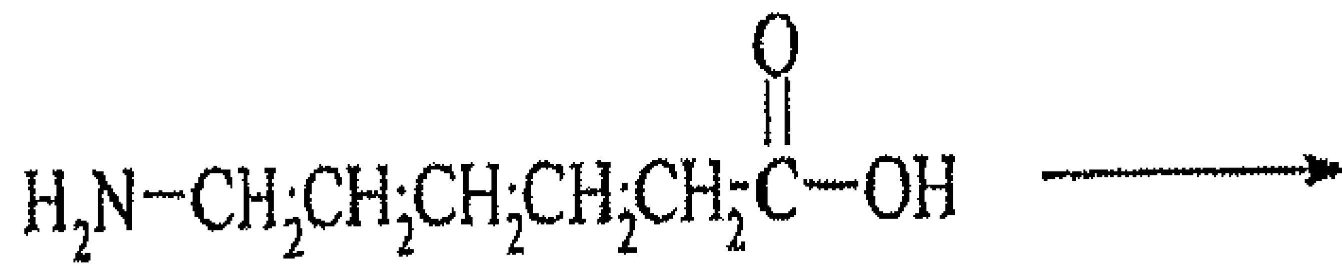


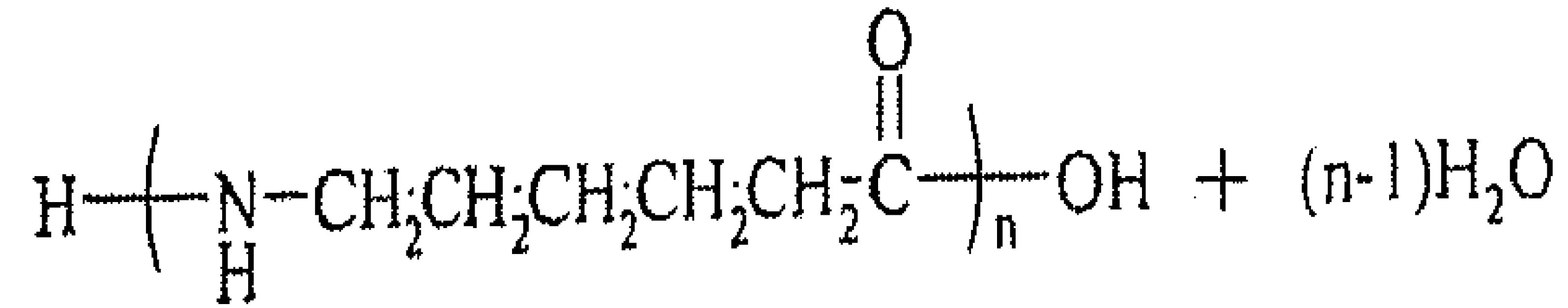
ويعد النايلون- 6 من البوليمرات المشهورة ويمكن تحضيرة من الكابرولاكتام الذى يسمى علمياً (2–oxohexamethylene amine)

أو يحضر من (د- امينو حامض الكبرويك) كما هو مبين من التفاعلات الأتية:



نايلون -6 (Nylon – 6)





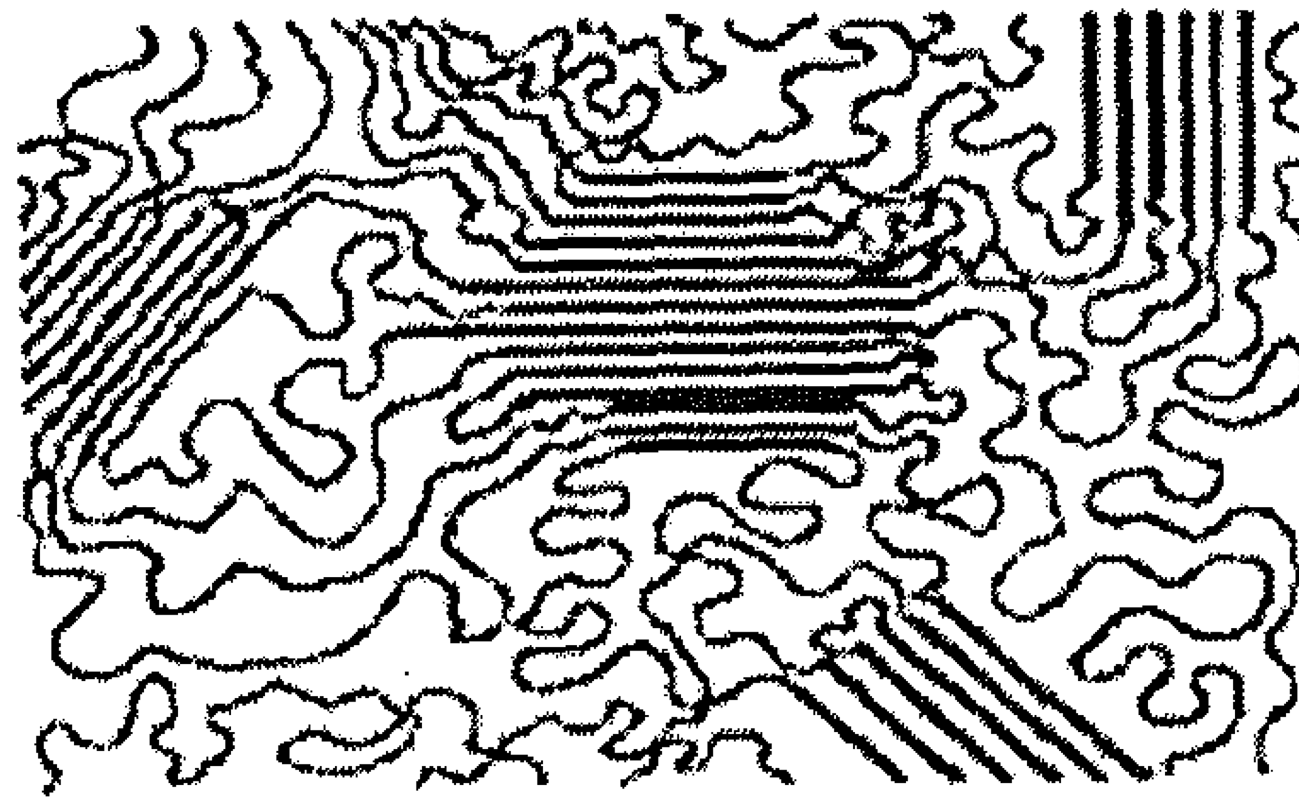
نايلون −6 (Nylon − 6)

خصائص الجزيئات الكبيرة Properties of Macromolecules:

يلاحظ عند مقارنة خواص البولى إيثيلين بنوعية العالى الكثافة والمنخفض الكثافة مع البوليمرات الطبيعية مثل المطاط والسليولوز وجود اختلافات بينها، وبالطبع وجود اختلافات بينها فى المونوميرات.

- البولى إيثيلين عالى الكثافة: مادة صلبة جاسئة شفافة تقريباً تتلين عند تسخينها لدرجة حرارة أعلى من 100م5 ويمكن تشكيلها فى العديد من الأشكال وليس من السهل شدها وتشويهها كما هو الحال مع البولى إيثلين منخفض الكثافة، وهى لاتذوب فى الماء كما لاتذوب فى معظم المذيبات العضوية(يحدث لها أنتفاخ فقط عند الغمر فيها لمدة طويلة)، كما تعتبر من المواد العازلة الممتازة للكهرباء.
- البولى إيثيلين منخفض الكثافة: مادة صلبة لينة شفافة تتشوة كثيراً عند تعرضها لدرجة حرارة أعلى من 70م5 ويمكن شد الفيلم المصنوع منها بسهولة تامة ويستخدم فى لف المنتجات، والبوليمر لايذوب فى الماء، ولكنة يتلين وينتفخ عند تعرضة للمذيبات. والحقيقة أن كلا نوعى البولى إيثلين يصبحا قصيفان عند درجات الحرارة الشديدة الأنخفاض(أقل من 80−م5). ويغلى غاز الأيثيلين وهو المونومير لهذين البوليمرين عند درجة حرارة (104−م5).
- المطاط الطبيعى(اللاتكس): مادة معتمة لينة سهلة التشوة وتصبح لزجة عند التسخين لدرجة حرارة أعلى من 60م5 وتصبح قصيفة عند التبريد لدرجة حرارة أقل من 50−م5 وتنتفخ المادة لضعف حجمها فى المذيبات الغير قطبية مثل الطولوين ثم تذوب فى النهاية، ولكنها غير منفذة للماء.

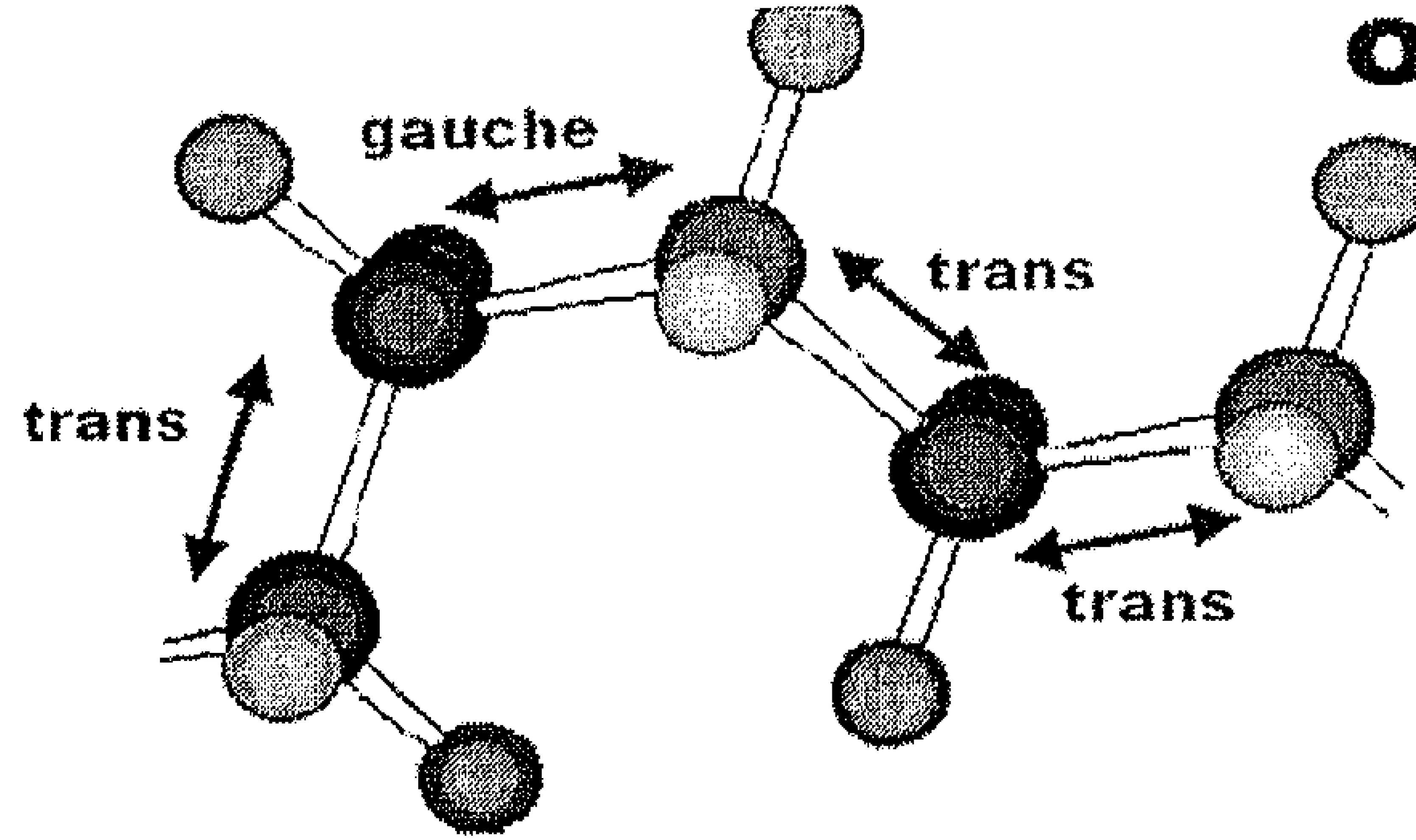
- السليولوز النقي: يوجد فى صورة القطن وهو الياف لينة مرنة لا تتغير مع التغيرات الحادثة فى درجات الحرارة (والتى تتراوح مابين 70- إلى 80م[5]) ويمكن للقطن أن يمتص الماء بسهولة، ولكنة لايتأثر بالغمر فى الطولوين أو معظم المذيبات العضوية الأخرى. ويمكن لألياف السليولوز أن تلتوى وتنحنى ولكن لايمكن شدها كثيراً قبل قطعها.



شكل رقم (36) المناطق البلورية والعشوائية فى البوليمرات.

وحتى يمكن فهم الفروق السابقة يجب دراسة تركيب طبيعة تجمعات الجزيئات الكبيرة، أو الشكل الخارجى(المورفولوجى) لكل مادة. ونظراً لأن جزيئات البوليمر كبيرة للغاية لذا فهى تتراص مع بعضها بشكل عام فى شكل نمط غير متماثل، مع وجود مناطق مرتبة أو ذات شكل بلورى مختلطة مع مناطق غير مرتبة أو مايسمى مناطق عشوائية. وفى بعض الأحيان نجد أن كل المادة الصلبة عشوائية التركيب تتكون وبشكل كامل من سلاسل ملتفة ومعقدة ومتشابكة. وتحدث البلورية عندما يتم توجية سلاسل البوليمر الخطية إلى تركيب متجانس ثلاثى الأبعاد. ويلاحظ أن زيادة البلورية فى التركيب يصاحبة زيادة فى الجساءة وفى مقاومة الشد وزيادة درجة الأعتام(نتيجة تشتت الضوء). أما البوليمرات العشوائية فهى أقل صلادة وأضعف ويمكن أن تتشوة بسهولة. ويوجد ثلاثة عوامل تؤثر فى درجة البلورية وهى:طول السلسلة الجزيئية- درجة التفرع- الترابط البين جزيئى. ويمكن ملاحظة أهمية العاملين الأولين بوجود فروق بين البولى إيثلين منخفض الكثافة والعالى الكثافة. وكما لاحظنا سابقاً فإن البولى إيثيلين عالى الكثافة يتكون من سلاسل

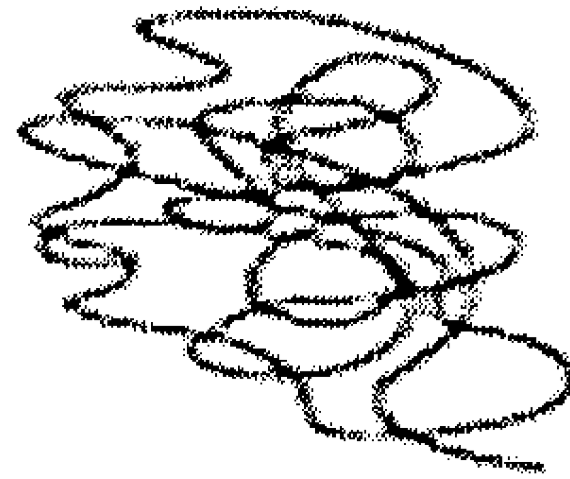
هيدروكربونية غير متفرعة طويلة جداً، وهى تتجمع وتتراص مع بعضها بسهولة فى مناطق بلورية تسود وتغلب على المناطق العشوائية، وبالتالى فإن المادة الناتجة على الرغم من قوتها وجسائتها تظل محتفظة بدرجة من المرونة.



شكل (37) طى السلاسل فى البولى إيثيلين.

وعلى العكس من ذلك فإن البولى إيثلين منخفض الكثافة يتكون من سلاسل صغيرة عالية التفرع لاتتلائم كثيراً مع التركيب البلورى، ولذلك تكون هذة المادة لينة وضعيفة وأقل كثافة وسهلة التشوة عما هو الحال علية فى البولى إيثيلين عالى الكثافة. وكقاعدة عامة فإن الخصائص الميكانيكية مثل مقاومة الشد أو المطولية(قابلية السحب) والصلادة تزداد مع الزيادة فى طول السلسلة.

Amorphous Polymer

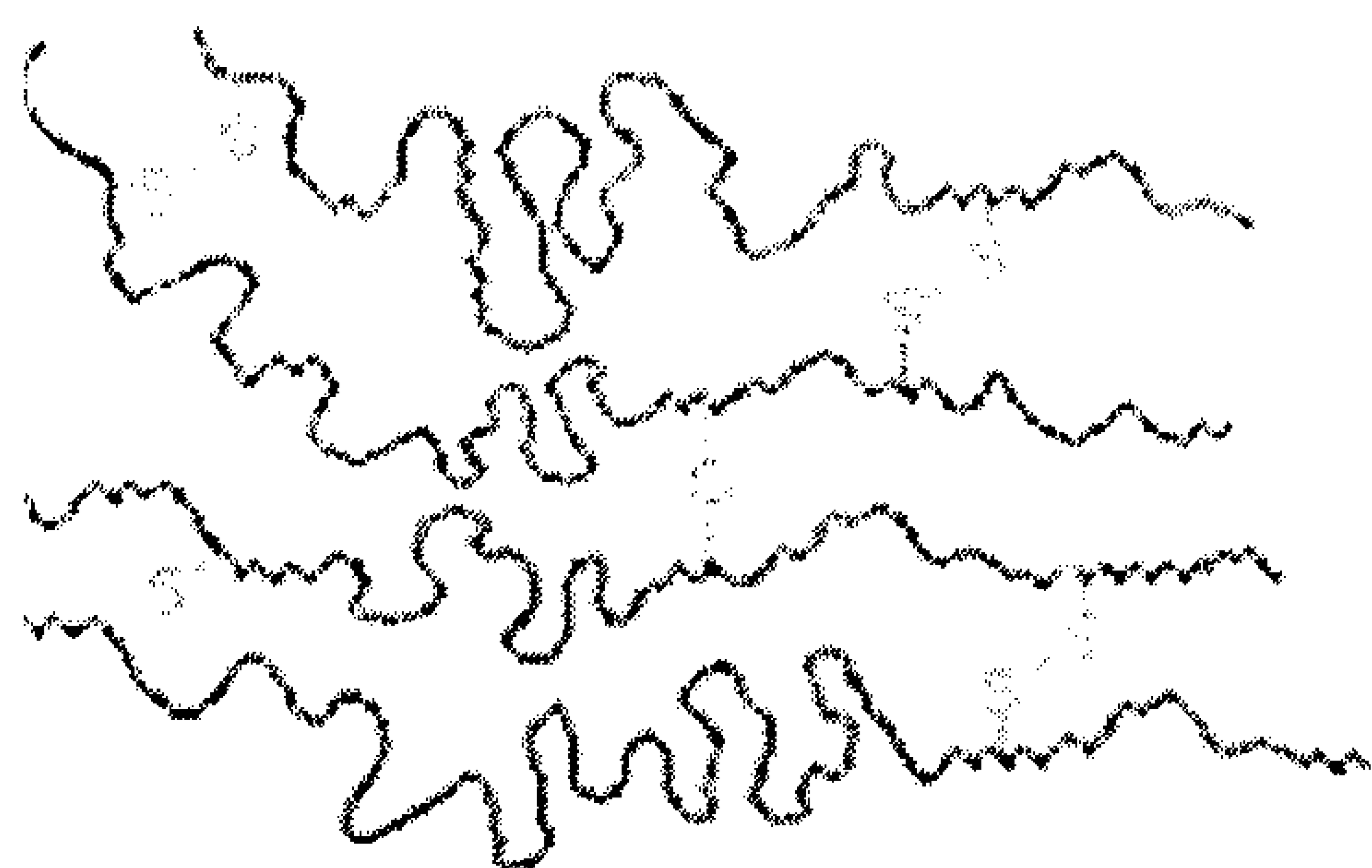


Semi-crystalline Polymer



شكل رقم (38) البوليمرات العشوائية والشبة بلورية.

أما أهمية العامل الثالث فهى واضحة فى حالة طبيعة السليولوز حيث أن سلاسل السليولوز الطبيعى ثابتة وذات تركيب يماثل القضبان وتصطف هذة الجزيئات واحدة بجوار الأخرى فى صورة ألياف تصبح ثابتة، عن طريق الترابط الهيدروجينى داخل السلاسل بين مجموعات الهيدروكسيل الثلاث على كل وحدة مونومير، وتبعاً لذلك فإن البلورية تصبح عالية ولاتتحرك جزيئات السليولوز أو تنزلق على بعضها، كما أن التركيز العالى لمجموعات الهيدروكسيل يعتبر المسئول عن خاصية سهولة أمتصاص الماء والذى يتميز بة القطن. أما المطاط الطبيعى فهو بوليمر كامل العشوائية. ولسوء الحظ فإن الخصائص المفيدة للمطاط الخام تكون محدودة نظراً لأعتمادها على درجة الحرارة، ولكن يمكن مع ذلك تحوير هذة الخصائص بالتغيير الكيميائى. وتوفر الروابط المزدوجة فى الوضع cis– فى سلسلة الهيدروكربون قطع مسطحة تجعل السلسلة جاسئة ولكنها لاتجعل السلسلة مستقيمة. وفى حالة الأزالة الكاملة لهذة القطع الصلدة بعملية الهدرجة (بإستخدام الهيدروجين و البلاتين كعامل مساعد)، فإن السلاسل تفقد كل الضغط والتقييد، وبالتالى فإن المنتج يشبة البارافين منخفض درجة الغليان وهو شبة صلب قليل القيمة. ولكن إذا وجدت جزيئات سلاسل المطاط بشكل قليل الترابط المتشابك بذرات الكبريت(فى عملية الفلكنة التى أكتشفها تشارلز جووديير عام 1839م) سوف نحصل على خصائص مرونة ومطاطية ممتازة فى المنتج وتعطى نسبة 2 – 3 % ترابط متشابك خصائص ليونة مفيدة للمطاط ولاتعانى من الألتصاق واللزوجة أو القصافة عند التسخين أو التبريد. أما عند حدوث التشابك العرضى بنسبة 25 – 35 % فإننا نحصل على مطاط جاسىء وصلب. ويوضح الشكل التالى مقطع لترابط متشابك لمطاط عشوائى. ويلاحظ أن السلاسل الأكثر ترتيباً والأكثر إحكاماً فى الشكل المشدود تكون غير ثابتة وتعود لشكلها الأصلى الملتف عند الأسترخاء وإزالة الشد من عليها.



شكل رقم (39) مطاط متشابك غير مشدود.

البوليمرات البلورية والبوليمرات العشوائية:

يطلق إسم البوليمرات البلورية على البوليمرات التى تتراص فيها الجزيئات على شكل شبكة بلورية، ونقصد بذلك أن البوليمر قادر على إظهار درجة ما من الترتيب البلورى من النمط الشبكى فى القطع الجزيئية. أما إذا لم تستطع الجزيئات أن تتراص فى شبكة بلورية فإنة ينتج بوليمر غير بلورى أو عديم الشكل (عشوائى) مثل البولى ستيرين ومعظم بوليمرات الأثيلينات أحادية التبادل. وإذا نظرنا إلى عينة منصهرة من بوليمر غير بلورى مثل البولى ستيرين وتركت هذة العينة لتبرد فإنها تسلك من حيث المبدأ نفس السلوك الذى يسلكة بوليمر قابل للتبلور، أى أنة تزداد لزوجة المصهور تدريجياً مع تناقص درجة حرارتة، ولكن بما أن الجزيئات لايمكنها أن تنتظم فى شبكة بلورية فإن البوليمر لن يبدى نقطة أنصهار بلورية ولن يعانى أنتقالاً حاداً نسبياً إلى مادة صلبة. وما أن تهبط درجة الحرارة حتى تتناقص الحركات القطعية الحرارية والحركة الكلية للجزيئات تدريجياً ويتحول البوليمر من سائل لزج إلى مادة مطاطية ومن ثم إلى مادة صلبة جلدية وأخيراً فى المرحلة التى تتوقف فيها الحركات الحرارية الأرتجاجية للجزيئات يتحول إلى مادة صلبة زجاجية. ويحدث هذا التغير فجأة نوعاً ما وتسمى درجة الحرارة التى يحدث فيها هذا التغيير بدرجة حرارة التحول الزجاجى للبوليمر. ويلاحظ أن خواص البوليمر العشوائى العديم الشكل(غير البلورى) وبالتالى تطبيقاتة المحتملة تتوقف على ماإذا كانت درجة الحرارة التى يستخدم فيها أعلى من درجة الحرارة الأنتقالية الزجاجية أو

أدنى منها. كذلك فإن البوليمرات تبدى أيضاً درجات حرارة أنتقالية زجاجية تتواكب مع المناطق عديمة الشكل فى بنية البوليمر. وتتوقف خواصها أثناء الأستخدام على المستوى الذى تكون فية هذة البنية. وهكذا فالبوليمر البلورى الذى يتمتع بدرجةTg أدنى بكثير من الدرجة التى يستعمل فيها تتراكب المناطق البلورية الصلبة الجاسئة مع المناطق عديمة الشكل ويميل البوليمر إلى أن يكون متيناً. أما البوليمر الذى تكون فية درجةTg فوق درجة حرارة استعمالة فإنة يميل إلى أن يكون أكثر هشاشية. وبما أن القوى بين الجزيئات فى المناطق البلورية أعلى مما هى علية فى المناطق العشوائية، فإنة من المتوقع أنة كلما كانت درجة بلورة البوليمر أعلى كلما كانت شدتة الميكانيكية أكبر، ودرجة أنصهارة أعلى، كما تزداد كثافة البوليمر بإزدياد درجة البلورية.

درجة الأنصهار ودرجة التحول الزجاجى:

Melting Temperature and Glass Transition Temperature

تختلف اللدائن أختلافاً جوهرياً عن المواد المتبلورة مثل المعادن فى عدم وجود درجة حرارة، أو مجال من درجات الحرارة، يتحول فيها البوليمر من الحالة الصلبة إلى الحالة السائلة. وعند تسخين البوليمر تزداد طاقة الحركة للجزيئات تدريجياً وتزداد الفراغات الحرة بين الجزيئات ونتيجة لذلك تقل قوى الترابط بين جزيئات البوليمر، حتى تصل إلى درجة حرارة يمكن أن تنزلق فيها الجزيئات بسهولة على بعضها البعض عند تعرضها إلى قوى قص ينتج عنها إنسياب البوليمر وبذلك يمكن تشكيلة. وحيث أن درجات الحرارة التى تحدث بها هذة التغيرات من الأهمية بمكان من الناحية العملية، فقد تم تعريف درجات حرارة التغيير الزجاجى ودرجة حرارة الأنصهار على النحو التالى

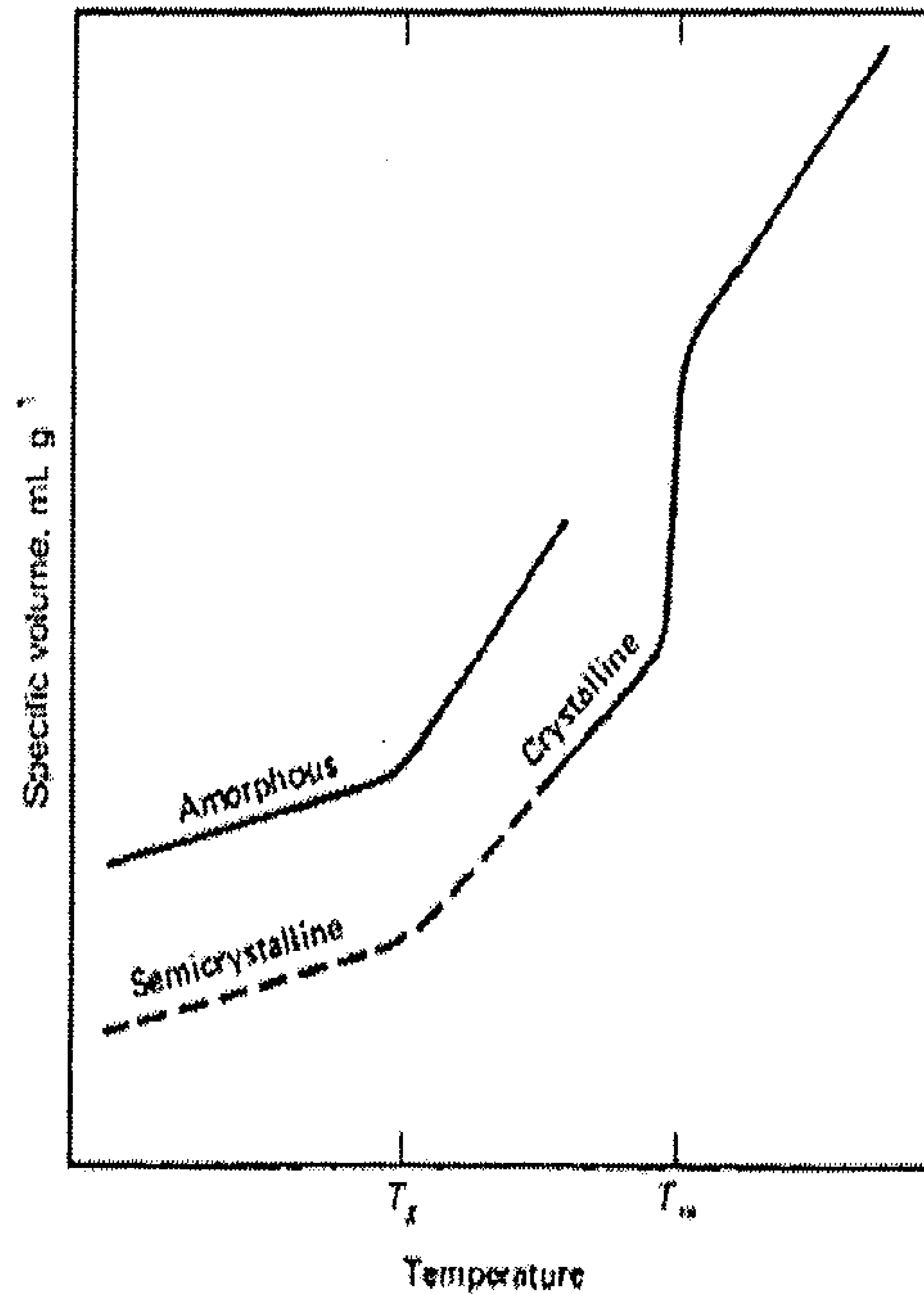
درجة حرارة التحول الزجاجى: Glass Transition TemperatureTg

تعرف درجة حرارة التحول الزجاجىTg بأنها درجة الحرارة التى تفقد عندها جزيئات البوليمر أثناء تبريدة حرية الحركة كلية بالنسبة لبعضها البعض، بحيث يصبح البوليمرجزءاً صلباً متماسكاً محتفظاً بشكلة ويصعب تشكيلة تشكيلاً لدناً تحت تأثير القوى الخارجية. وعند درجات حرارة أعلى من Tg تستطيع الجزيئات التحرك بملء الفراغات

الحرة بين الجزيئات . وعند درجة حرارة Tg ينخفض معدل ملىء الفراغات الحرة بشكل ملحوظ ، وينعكس ذلك على معدل تغيير الحجم النوعى للبلاستيك مع التبريد والذى ينخفض بدرجة ملحوظة عند الوصول لدرجة Tg. وتعتبر درجة التحول الزجاجىTg خاصية هامة للبوليمرات الخطية العشوائية الغير متبلورة والتى لايمكن فيها تحديد درجة حرارة الأنصهار.

درجة حرارة الأنصهار: Tm Melting Temperature

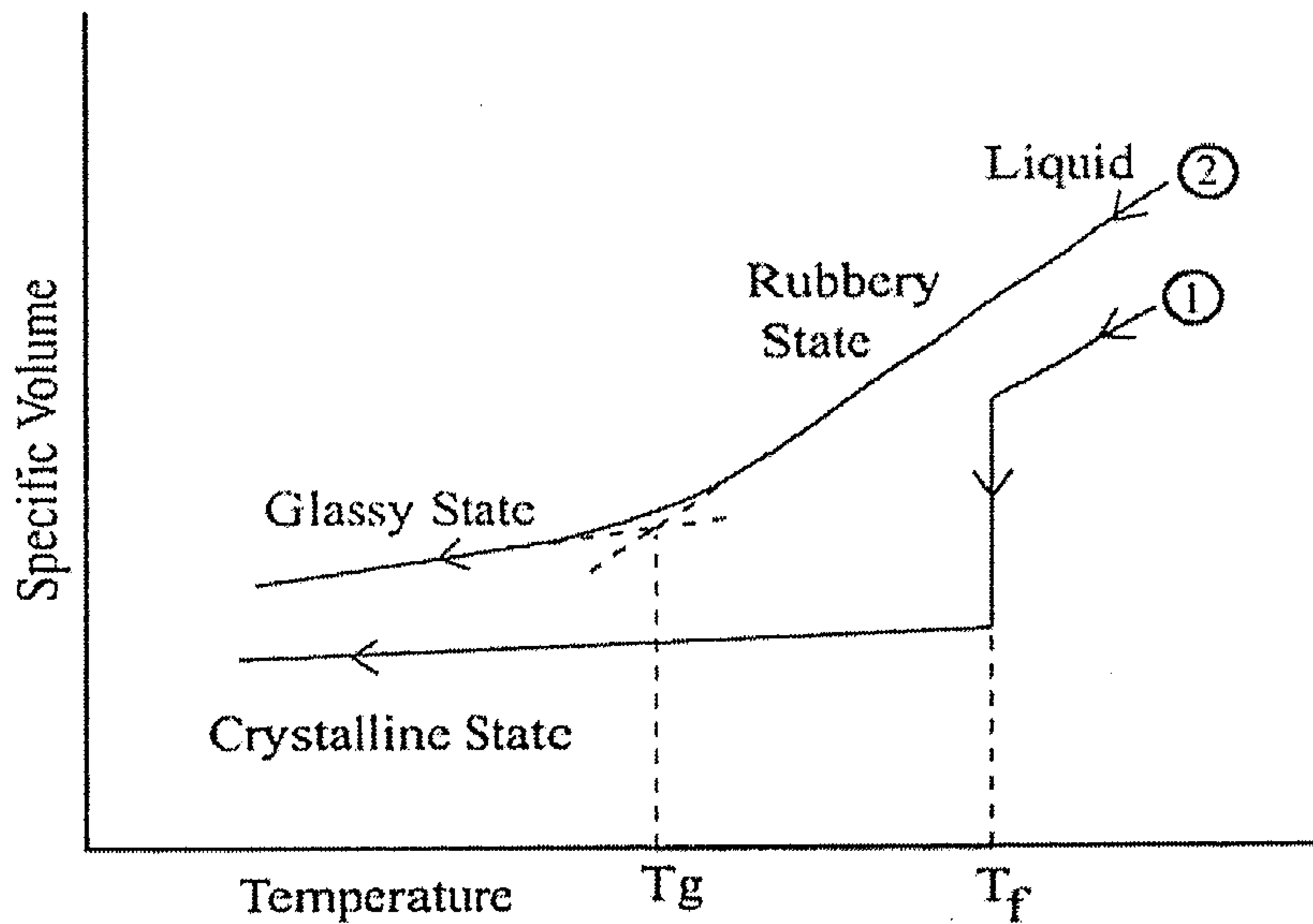
يتم تحديد درجة الأنصهار فقط للبوليمرات التى يحدث فيها تبلور جزئى أو كلى. وفى هذة البوليمرات تعرف درجة حرارة الأنصهارTm بدرجة الحرارة التى يبدأ عندها بعض جزيئات البوليمر تحت الظروف المواتية فى تكوين بلورات منتظمة. وتنعكس عملية تكوين البلورات على الحجم النوعى للبوليمر والذى ينخفض بمعدل سريع عند وصولة إلى درجة حرارة Tm ويستمر هذا المعدل السريع خلال مجال درجات حرارة الأنصهار.



شكل رقم (40) تعيين درجة حرارة الأنتقال الزجاجى ودرجة حرارة الأنصهار البلورى بالتغير فى الحجم النوعى.

وتختلف نسبة Tg إلى Tm طبقاً لنوع البوليمر فبينما تصل درجة الحرارة Tg إلى 0،9 Tm فى الكوبوليمرات التجمعية Block copolymers

تساوى هذة النسبة حوالى 0،66 Tm فى البوليمرات المتجانسةHomopolymers وتعتمد درجة حرارة Tg أيضاً على معدل تبريد البوليمر، ومع زيادة سرعة التبريد تزداد النسبة بين Tgو Tm وعلية فإنة بالنسبة للبوليمرات العشوائية يتم تحديد مدى من درجات حرارة Tg. وتعتمد Tg غالباً على تاريخ العينة، وخصوصاً المعالجة الحرارية السابقة والمعالجات الميكانيكية. وخلال عملية التسخين يمكن لسلاسل من البوليمر أن تنزلق على بعضها وطبقاً للقوى المطبقة.



شكل (41) مخطط يوضح العلاقة بين درجة الأنتقال الزجاجى ودرجة الأنصهار.

ويمكن بعد إدخال مكونات أستبدالية جاسئة وكبيرة نسبياً(مثل حلقات البنزين) أن تتداخل مع حركة السلاسل، وبالتالى زيادة Tg(لاحظ البولى ستيرين فى الجدول التالى). أما فى حالة إدخال مركبات جزيئية صغيرة تسمى ملدنات داخل البوليمر فيعمل ذلك على زيادة المساحات الفراغية بين السلاسل مما يسمح بحرية حركة السلاسل عند درجات حرارة أقل مما ينتج عنة إنخفاض فى Tg.

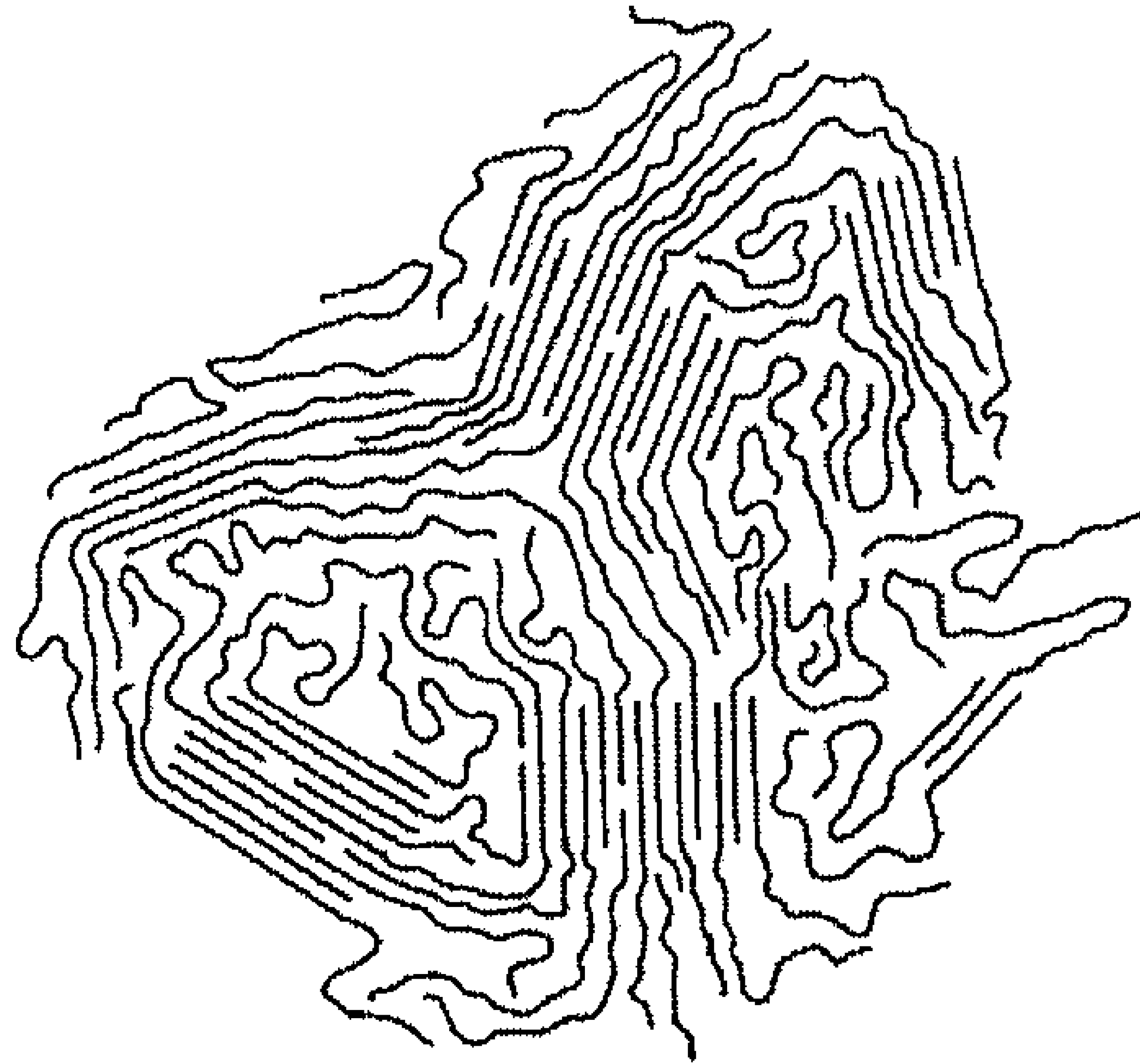
جدول رقم (11) بعض قيم Tg و Tm لبوليمرات الأضافة.

Polymer	LDPE	HDPE	PP	PVC	PS	PAN	PTFE	PMMA	Rubber
T_m (°C)	110	130	175	180	175	>200	330	180	30
T_g (°C)	-110	-100	-10	80	90	95	-110	105	-70

ويعتبر المطاط واحد من مجموعة هامة للبوليمرات تسمى المطاطيات elastomers وهى بوليمرات عشوائية لها القدرة على تحمل الشد ثم تعود إلى أشكالها الأصلية عند درجات حرارة أعلى من Tg . وتعتبر هذة الظاهرة من الخصائص الهامة فى بعض التطبيقات مثل أطواق منع التسرب والحلقات الدائرية(الجوانات المستديرة) والتى تعمل تحت ظروف صعبة. وتصبح المطاطيات عند درجة حرارة أقل من Tg مادة صلبة زجاجية جاسئة وتفقد كل مرونتها. وهذا العيب كان هو السبب فى كارثة مكوك الفضاء الأمريكى تشالينجر. فقد استخدمت الحلقات الدائرية المطاطية المقاومة للحرارة والمواد الكيميائية لمنع التسرب فى صواريخ التعزيز، ولكنها ولسوء الحظ كان لها Tg

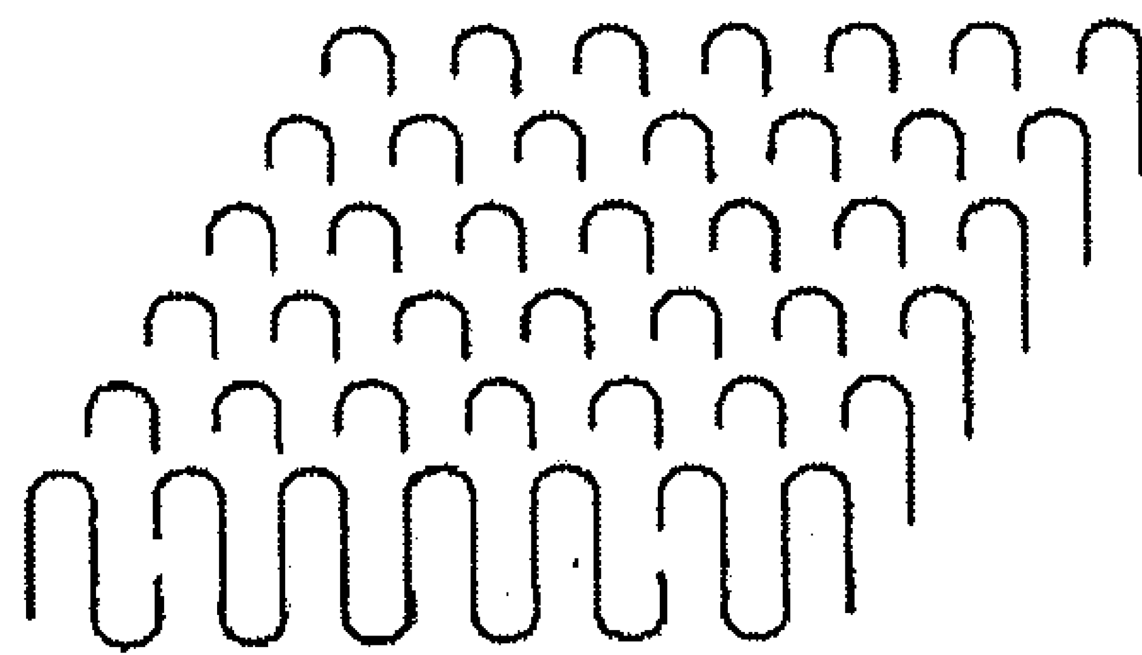
عالى قرب درجة حرارة الصفر المئوى، ولقد أتى صباح يوم الأطلاق بدرجات حرارة منخفضة وغير متوقعة وتحت درجة حرارة Tg مما سمح لغازات أطلاق الصاروخ الساخنة بالهروب من موانع التسرب المطاطية.

بلورة البوليمرات:تعرف عملية البلورة فى البوليمرات بإعادة ترتيب الجزيئات فى أشكال منتظمة متكررة. وتحدث البلورة فى البوليمرات بتسخينها إلى درجة حرارة عالية تقرب من درجة حرارة الأنصهار، ولكنها ليست عالية بالدرجة التى تؤدى إلى قطع الروابط. ومن الناحية العملية يتم تسخين البوليمر داخل القالب إلى درجة حرارة تساوى متوسط درجتى حرارة TgوTm وتصاحب عملية البلورة زيادة ملحوظة فى كثافة البوليمر، وفى بعض البوليمرات التى تقع درجة حرارة تحولها الزجاجى Tg أقل من درجة حرارة الغرفة مثل نايلون66 تستغرق عملية البلورة مدة طويلة بالتسخين لدرجة حرارة أعلى منTg ويؤدى ذلك إلى إنكماش متأخرAfter-shrinkage.

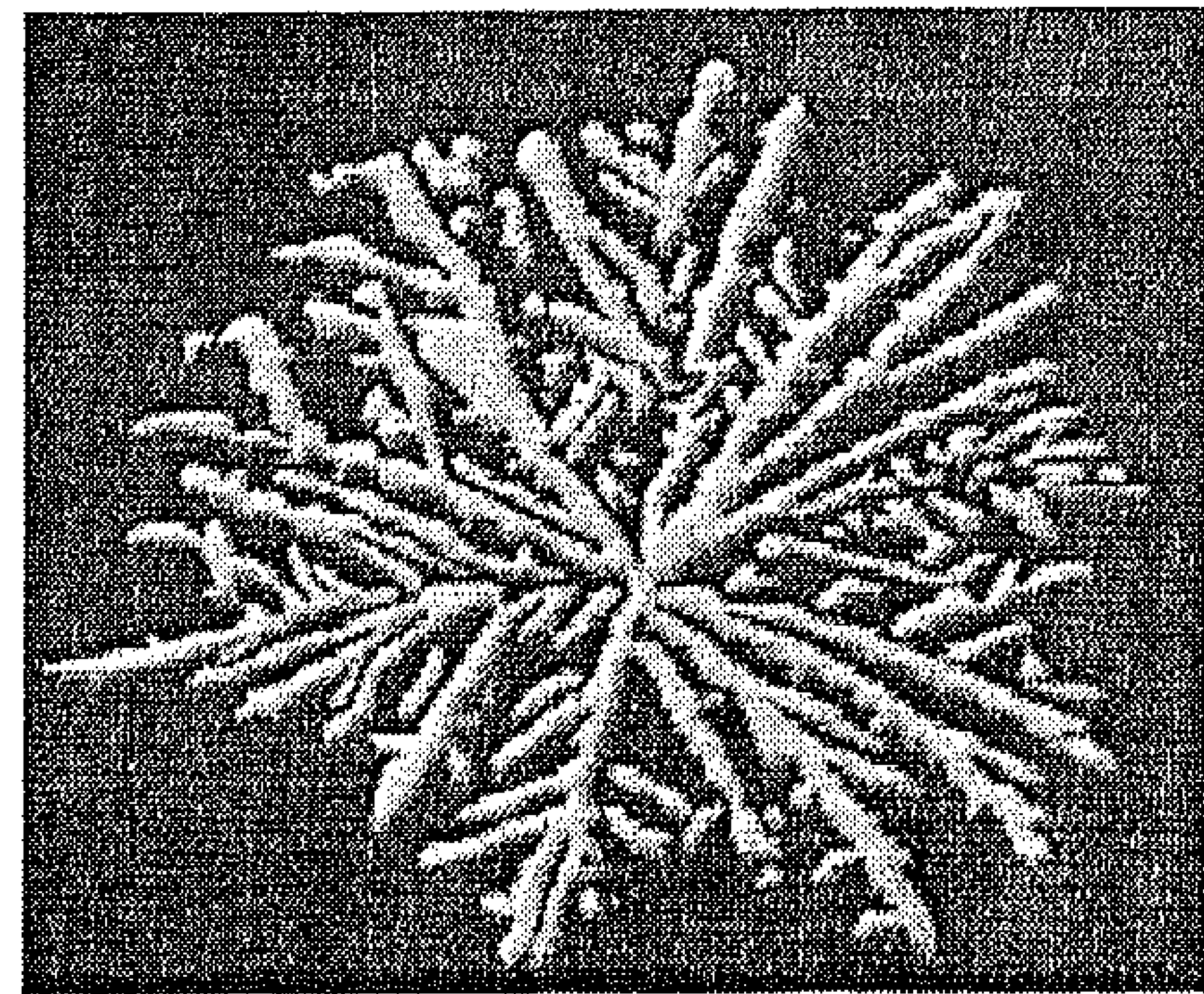
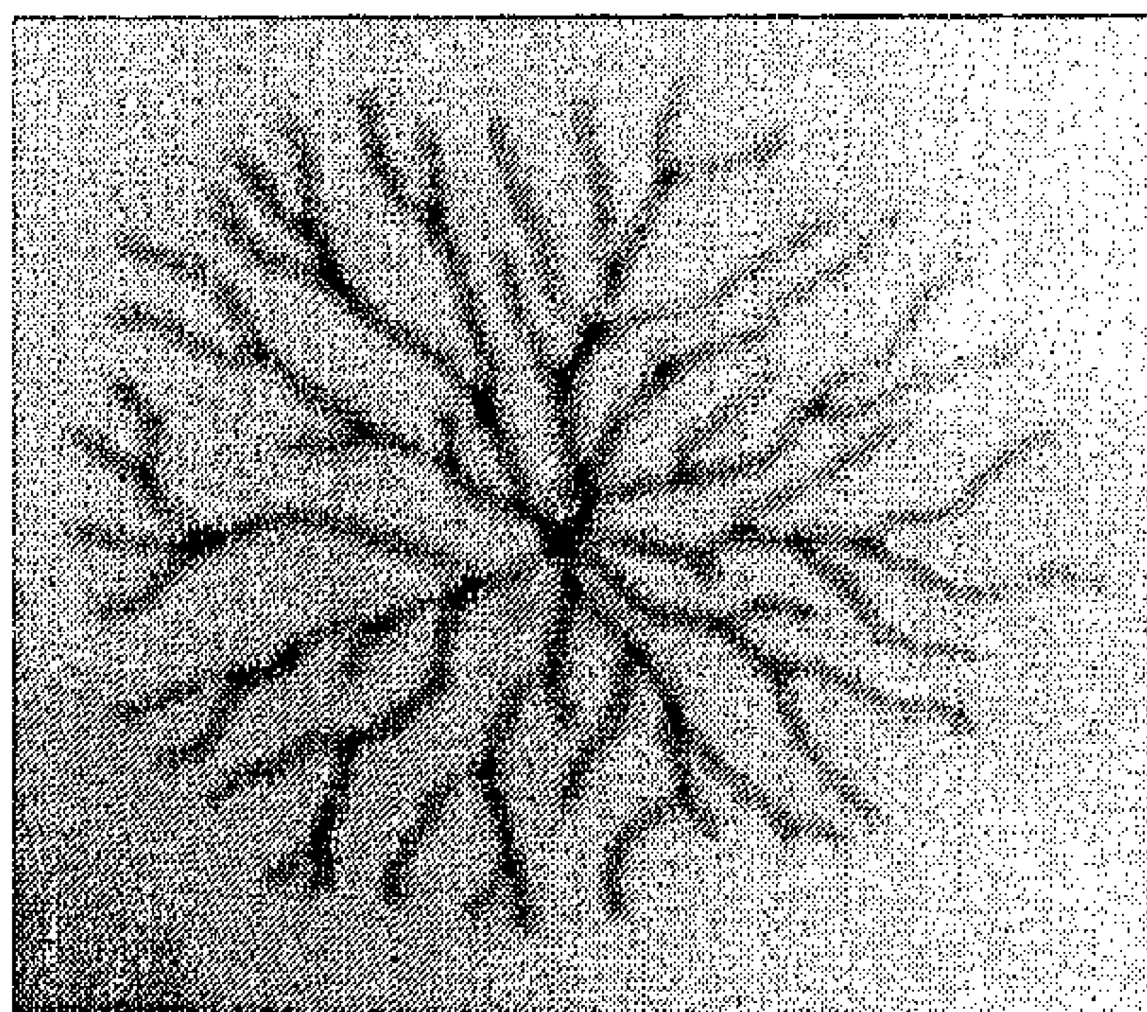


شكل رقم (42) الشكل البلورى فى البوليمرات.

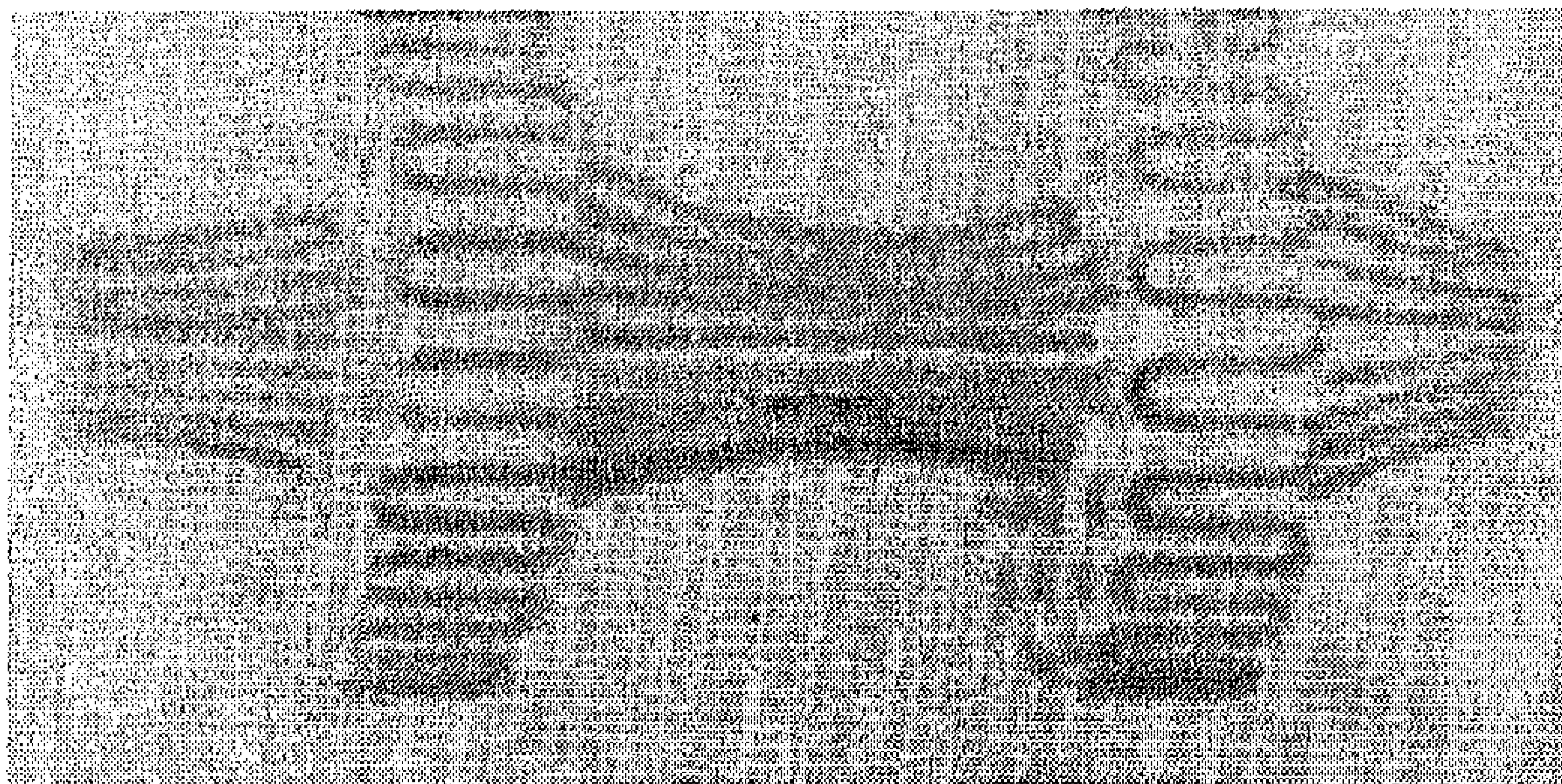
وتحدث عملية البلورة فى البوليمرات بشكل جزئى، أى أن البوليمر بعد البلورة يحتوى على جزيئات متبلورة موزعة داخل أرضية من البلورات العشوائية. وتختلف درجة البلورة طبقاً للبنيان الجزئى للبوليمر، ويمكن الحصول على أكبر درجة من البلورة فى البوليمرات الخطية البسيطة التى لاتحتوى على أفرع جانبية. وتتبلور بوليمرات الأيزوتاكتيك isotactic بدرجة أكبر من البوليمرات الأتاكتيكAtactic. أما بالنسبة للبوليمرات ألأكثر تعقيداً مثل الكوبوليمر والبوليمر المطعم والبوليمر الخطى العشوائى الأفرع فإنة لايمكن بلورتها. وتتواجد التركيبات البلورية على عدة أشكال اعتماداً على نوع البوليمر وسرعة التبريد. ففى حالة تبريد البوليمرات ذات الجزيئات الخطية البسيطة ببطء تتكون بلورات خطية على شكل رقائق منتظمة رقيقة يبلغ سمكها حوالى 100 أنجستروم.



شكل رقم (43) الشكل التطبيقى.

شكل رقم (44) شكل الزهرة.



شكل رقم (45) شكل شيش كباب

وفى حالة التبريد الشديد البطىء تتجمع عدة رقائق على شكل زهرة. وفى حالة تعريض البوليمر لعملية تشكيل ميكانيكية أثناء التسخين يحدث توجية للجزيئات فى أتجاة التشكيل وينتج عن ذلك أختلاف الخواص الميكانيكية فى أتجاة التشكيل عن الأتجاة المتباين وهو مايعرف بظاهرة الإنيزوتروبيةAnisotropy

وفى هذة الحالة يمكن أن تتكون بلورات على الشكل الذى يطلق علية شيش كباب

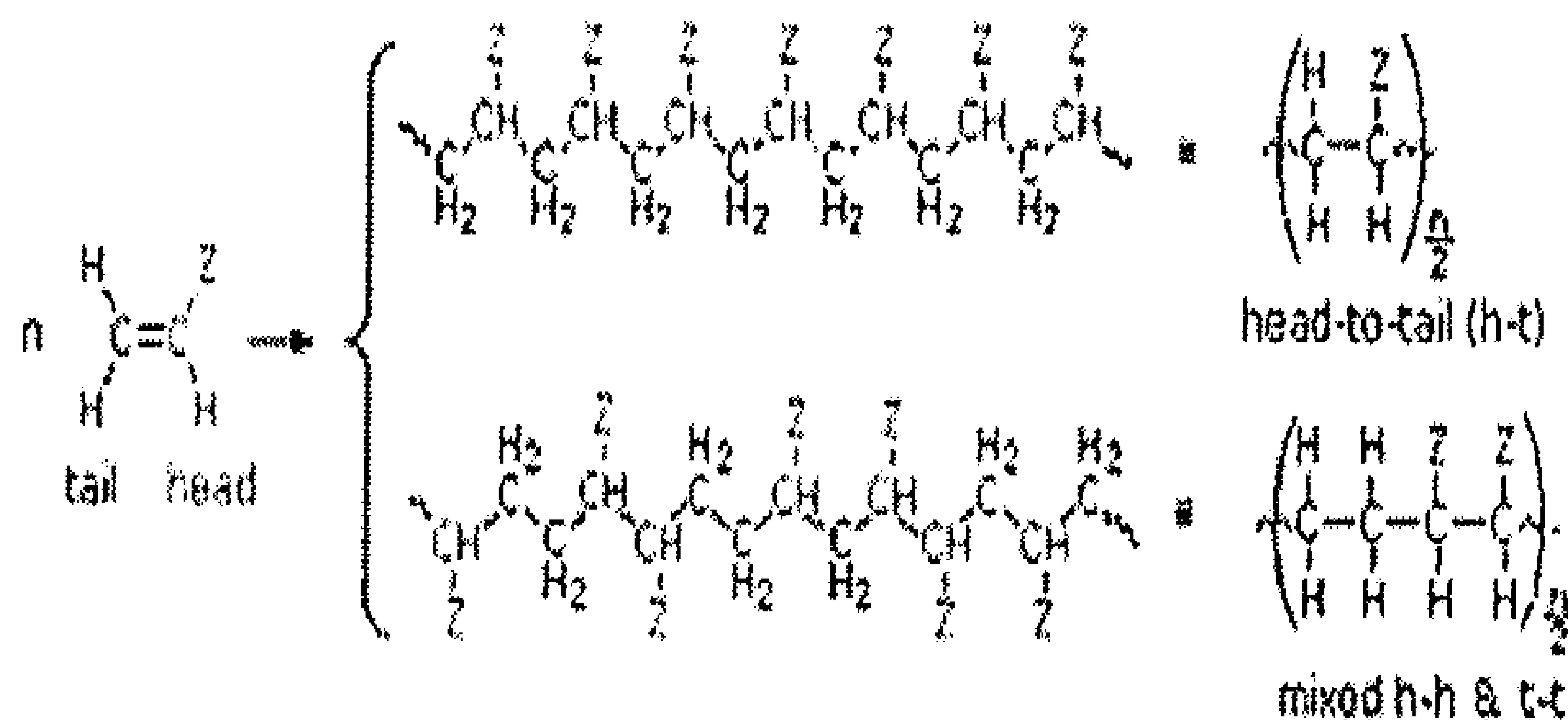
جدول رقم (12) قيم الكثافة لبعض البوليمرات معرفة بإسمها التجارى.

Common or trade name	$\rho (g/cm^3)$
Acetate rayon	1.32
Acrylic	1.16
Acrylonitrile–styrene copolymer	1.075–1.10
Acrylonitrile–styrene–butadiene copolymer (ABS)	1.04–1.07
Aniline-formaldehyde	1.22–1.25
Ardel D-100, Arylef, U-100	1.21
Arnitel	1.17–1.27
Aramides (nomex, durette, conex, kevlar, twerlon)	1.34–1.47
Benzylcellulose	1.22
Bisphenol-A polycarbonate (BPAPC)	1.2
Butyl rubber	0.92
Cellulose I	1.582–1.630
Cellulose II	1.583–1.62
Cellulose III	1.61
Cellulose IV	1.61
Cellulose acetate	1.28–1.32
Cellulose acetate-butyrate	1.14–1.22
Cellulose formate fiber	1.45
Cellulose nitrate	1.35–1.40
Cellulose propionate	1.18–1.24
Cellulose triacetate	1.28–1.33
Cellulose tributyrate	1.16
Chlorinated polyether	1.4
Cotton	1.50–1.54
Cotton, acetylated	1.43
CXA and plexar resins (ethylene copolymers)	0.935–1.00
Durel, D-400	1.20
Glass and asbestos	2.5
Hytrel	1.17–1.22
Keldax	1.67–1.83
Keltan	0.89
Kevlar	1.44
KL 1–9300/1–9310 (Bayer)	1.21–1.44
Lignocellulose	1.45
Levasint	0.97
Levaflex	0.89–1.04
Maleic anhydride–styrene copolymer	1.286
Melamine-formaldehyde	1.16
Methyl polyvinyl ketone	1.12
Methylcellulose	1.362
Nomex	1.38
Noryl	1.06–1.2
Nylon 6	1.12–1.24
Nylon 66	1.13–1.15, 1.22–1.25
Nylon-610	1.156
Nylon-12	1.02–1.034
Rubber, butyl	0.92
Rubber (unvulcanized)	0.91
Rubber (hard) (Ebonite)	1.11–1.17
Rubber, chlorinated (Neoprene) (CR), unvulcanized	1.23
Rubber, chlorinated (Neoprene) (CR), vulcanized	1.32–1.42
Rubber, fluorinated silicone	1
Rubber, silicone	0.8
Rubber, silicone (vulcanized)	1.3–2.3
Rubber, styrene–butadiene (SBR), (unvulcanized)	0.93–0.94
Rubber, styrene–butadiene (SBR), (vulcanized)	0.961
Silk	1.25–1.35
Santoprene	0.95–0.98
Talmer	0.88
Toluene-sulfonamide-formaldehyde	1.21–1.35
Urea-formaldehyde	1.16
Urea-thiourea-formaldehyde	1.477
Viscose Rayon	1.5
Vestopren	0.90–1.10
Wool	1.28–1.33

المشابهة الجزيئية الفراغية فى الجزيئات الكبيرة:

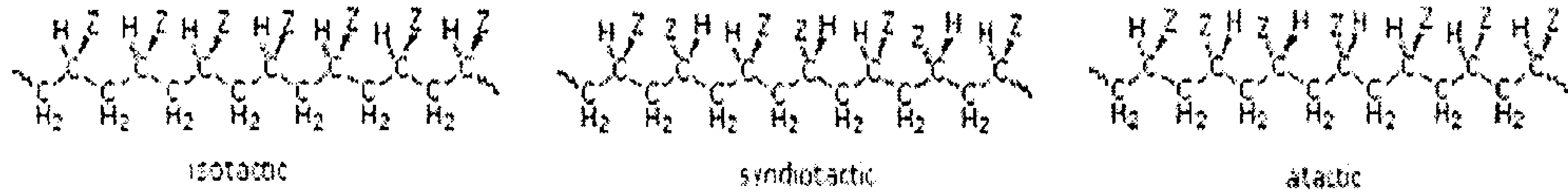
Regio&stereoisomerization in Macromolecules

يمكن أن تلتحم المونوميرات المتماثلة المتجانسة مثل الأيثيلين وتترافلورو إيثيلين مع بعضها بطريقة واحدة فقط. ومن ناحية أخرى فإن المونوميرات أحادية الأستبدال يمكن أن تلتحم مع بعضها بطريقتين كما هو موضح بالمخطط التالى، أو بأسلوب ثالث عشوائى. ومعظم المونوميرات من هذا النوع ومن بينها البروبيلين، وكلوريد الفينيل، والأستيرين، والأكريلونيتريل، وأسترات الأكريليك تفضل أن تلتحم مع بعضها بنمط رأس- إلى ذيل، مع وجود بعض العشوائية التى تحدث من وقت لأخر.



Regioisomeric Polymers from Substituted Monomers

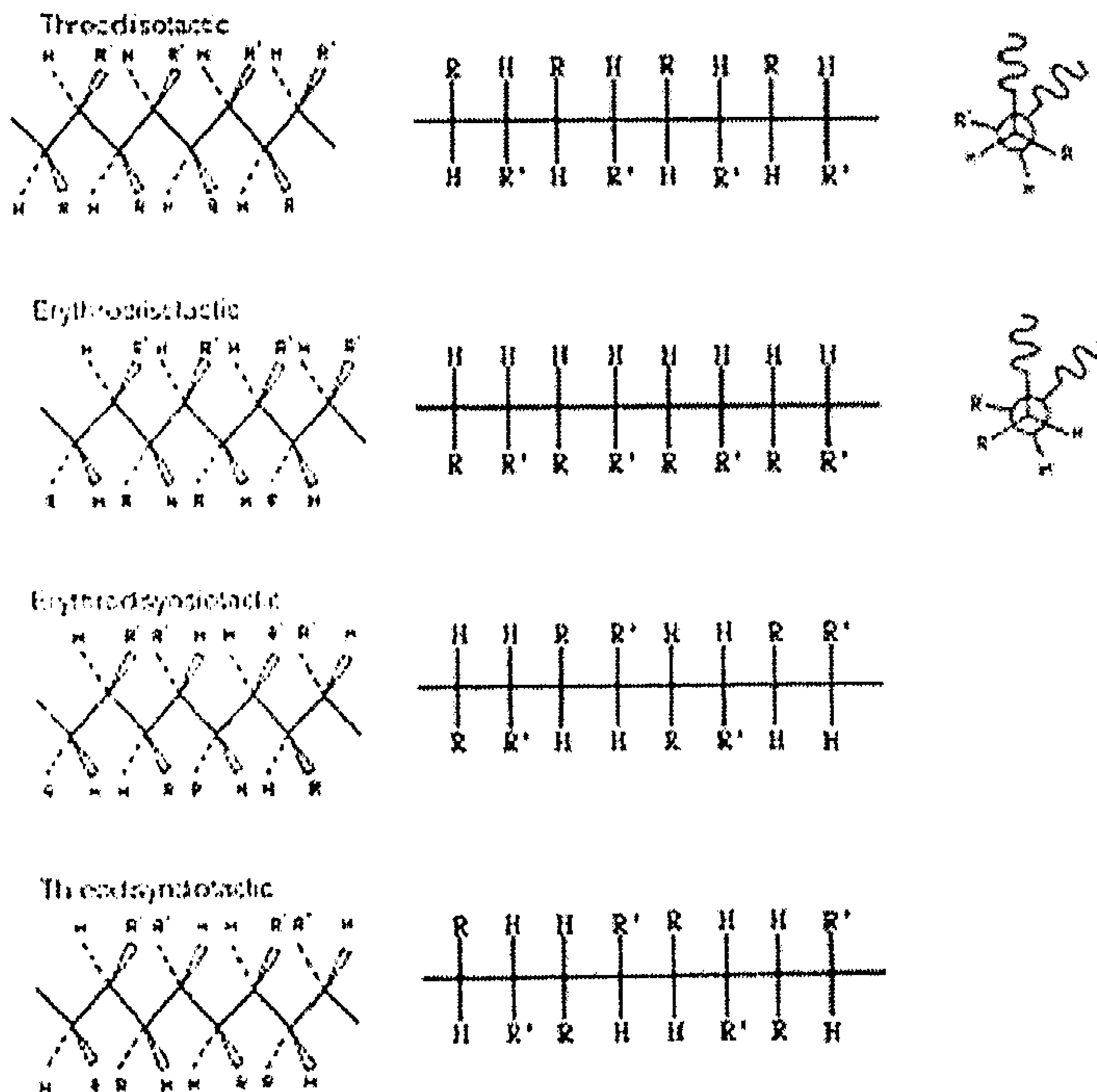
وفى حالة رسم سلسلة البوليمر بنمط زجزاجى، كما هو موضح سابقاً فإن كل مجموعة أستبدالية(z) ستوضع وبالضرورة فوق أو أسفل المستوى المعروف والمحدد بسلسلة الكربون. وتبعاً لذلك يمكننا تعريف ثلاثة أشكال للأيزوميرات لهذة البوليمرات. فى حالة وقوع المكونات الأستبدالية على جانب واحد من السلسلة فى الشكل تسمى فى هذة الحالة isotactic، أما فى حالة وقوع المجموعات الأستبدالية بشكل تبادلى على طول السلسلة من جانب لجانب وبشكل منتظم فتسمى syndiotactic. وأخيراً فإن الترتيب العشوائى للمجموعات الأستبدالية تسمىatactic كما هو موضح كالتالى.



وفى الواقع فإن معظم البوليمرات المفيدة مثل البولى ستيرين، وبولى أكريلونيتريل وبولى كلوريد الفينيل ذات تركيب أتاكتيك atactic. ولقد تم تطوير العوامل المساعدة catalystsالتى تؤثر على البلمرة الفراغية المنتظمة للبولى بروبيلين وبعض المونوميرات المفيدة الأخرى، ولذلك فإن الخواص المحسنة المصاحبة للزيادة فى البلورية لهذة المنتجات جعلت من ذلك ميداناً هاماً لعمليات التطوير والتحسين المستمر فى البوليمرات.

جدول رقم (13) بعض قيم Tg لبعض البوليمرات.

Polymer	T_g atactic	T_g isotactic	T_g syndiotactic
PP	–20 °C	0 °C	–8 °C
PMMA	100 °C	130 °C	120 °C



شكل رقم (46) مخطط فراغى للبوليمرات.

إنسياب البوليمرات:

1 - الأنسياب اللزج للموائع:تعرف الموائع Fluidsبالمواد التى يحدث لها إنسياب تحت تأثير قوى القص التى تتعرض لها. وجميع السوائل تعتبر من الموائع، كما أن اللدائن فى درجات الحرارة العالية تعتبر أيضاً من الموائع. وتقسم الموائع طبقاً لخصائص الأنسياب إلى أربعة أنواع رئيسية وهى:

أ- التدفق النيوتونى:لا تعتمد اللزوجة على معدل الأنسياب، وعلية نجد أن العلاقة بين إجهاد القص ومعدل الأنسياب خط مستقيم ذو ميل ثابت.

ب- الأنسياب المتزايد: يحدث هذا النوع من التدفق فى الموائع التى يوجد بها حبيبات صلبة معلقة تعوق التدفق عند معدلات التدفق العالية.

ج- الأنسياب شبة المتعجن: يحدث هذا النوع من الأنسياب فى الموائع التى يحدث فيها ترتيب لجزيئاتها فى إتجاة الحركة مع تقدم التدفق.

د-إنسياب بنجهام: نلاحظ أنة فى هذا النوع لايبدأ الأنسياب إلا بعد أن يصل إجهاد القص إلى أدنى حد وبعدها يبدأ الأنسياب ويستمر بطريقة نيوتونية، أى أن العلاقة بين جهد القص ومعدل الأنسياب تبع خط مستقيم.

وتتبع البوليمرات أثناء تشكيلها واحدة أو أخرى من صور الأنسياب السابقة.

1 - إنسياب البوليمرات الخطية المنخفضة الكثافة:تتبع البوليمرات ذات الكثافة المنخفضة اسلوب الأنسياب النيوتونى عند تسخينها فوق درجة حرارة الأنصهار حيث تتحرك الجزيئات بسهولة وتنزلق على بعضها البعض، ولاترتبط اللزوجة بمعدل الأنفعال ولكن ترتبط فقط بدرجة حرارة البوليمر.

2 - تأثير الوزن الجزيئى على اللزوجة: تزداد لزوجة البوليمر كلما زاد وزنة الجزيئى نتيجة لزيادة قوى الترابط الثانوية على طول الجزيئات الممتدة.

3 - تأثير البنيان على الأنسياب: تعتمد اللزوجة لدرجة كبيرة على شكل بنيان البوليمر، فكلما زادت درجة التعاقد والتشابكentanglement، وكلما كان البنيان مغلقاً (بة عدد أقل من السلاسل الجانبية)، وكلما زادت صعوبة دوران الجزىء زادت اللزوجة.

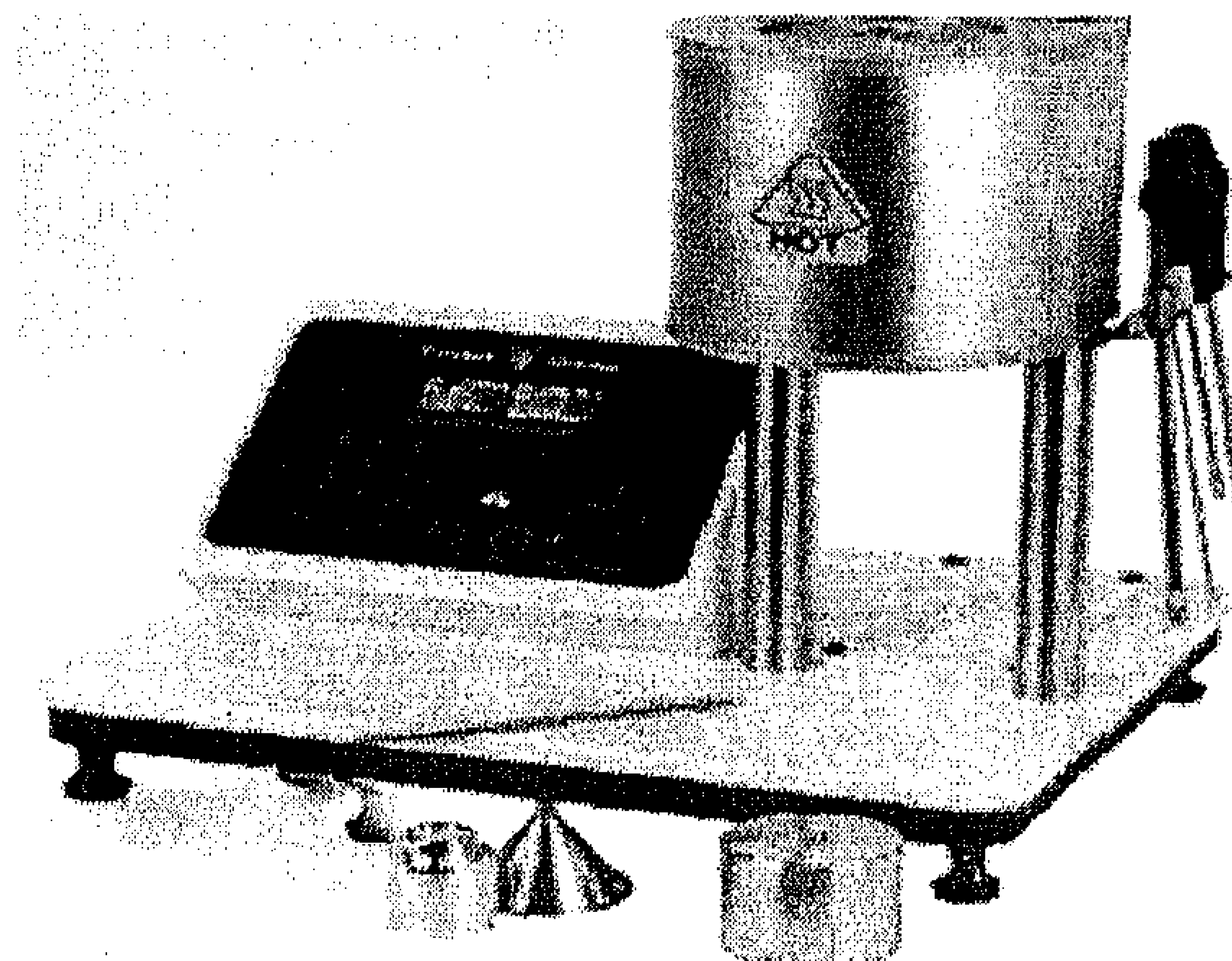
4 - تأثير درجة الحرارة على اللزوجة: تقل لزوجة البوليمر مع إرتفاع درجة الحرارة نتيجة لأنخفاض الفراغات البينية بين الجزيئات وأنخفاض قابلية الحركة للجزيئات.

5 - تأثير معدل التشكيل:نتيجة لتعرض البوليمر أثناء عملية التشكيل لأجهادات القص يحدث إنفراد فى الجزيئات الخطية الملتفة والمتعاقدة مما يؤدى إلى إنخفاض فى لزوجة البوليمر.

6 - تأثير الضغط: تؤدى زيادة الضغط إلى إنخفاض الفراغات البينية بين الجزيئات وهذا بدورة يؤدى إلى زيادة اللزوجة، أى أن تأثير الضغط معاكس لتأثير درجة الحرارة. ويعادل تأثير زيادة الضغط بمقدار 100ميجا باسكال تأثير إنخفاض درجة حرارة البوليمر بمقدار يتراوح مابين 30 - 50م°.

التحديد العملى لخواص الأنسياب: لمعرفة سلوك البوليمرات أثناء عملية التشكيل يجب قياس بعض الخواص ومن أهمها مايلى:

- تحديد مقاومة القص عند درجات الحرارة المختلفة.
- إجهاد القص وعلاقتة بدرجة الحرارة ومعدل الأنفعال والذى يحدد فى جهاز خاص يسمى جهاز قياس عزم التدفقTorque Rheometer.
- تحديد ثابت المصهور Melt flow index للبوليمر والذى يعرف كوزن البوليمر بالجرام الذى يمكن بثقة فى مدة 10 دقائق خلال فتحة قياسية محددة بالمواصفات القياسية الأمريكيةASTM D1232 تحت ضغط قدرة 300 كيلو باسكال ودرجة حرارة 190م° للبولى إيبثيلين و230م° للبولى بروبيلين.



شكل (47) جهاز قياس معامل اللزوجة للبلاستيك.

أنماط الأنسياب للبوليمرات:

1 - **الأنسياب اللزج:**Viscous Flow

عند تعرض البوليمر لأحمال ميكانيكية عند درجة حرارة أعلى من Tm للبوليمرات المتبلورة ودرجة حرارة أعلى من Tg للبوليمرات العشوائية يحدث بها إنفعال بمعدل يعتمد على لزوجتة، وعند إزالة الأحمال الخارجية فإن الأنفعال يبقى على المقدار الذى وصل إلية (وهو مايسمى بالأنفعال الدائم) وعلية يمكن تمثيل تشكيل هذا النوع من البوليمر بإسطوانة تحتوى على زيت لزج يتحرك بداخلها كباس خامد للحركة. وبتعريض الأسطوانة إلى حمل خارجى تحدث لها حركة سفلية تمثل الأنفعال. وتستمر هذة الحركة ضد مقاومة لزوجة الزيت حتى تحت تأثير أصغر للأحمال، ويسمى هذا النمط من الأنسياب بالأنسياب اللزج.

2 - **الأنسياب المرن:** عند إنخفاض درجة الحرارة إلى أقل منTm فى حالة البوليمرات المتبورة وإلى أقل من Tg فى حالة البوليمرات العشوائية يفقد البوليمر خاصية الأنزلاق بين الجزيئات، وعلية فإنة بتحميل البوليمر يسلك سلوك مرن، أى أنة يستعيد مقاييسة الأصلية بعد إزالة الحمل عنة. وإذا زاد الحمل عن حد اقصى فإن البوليمر يتعرض للكسر بصورة قصفة، ويسمى هذا السلوك بالمرونة الزجاجية glassy elastic والتى تسمح بحدوث الأنفعال المرن فقط ولاتسمح بحدوث أى إنفعال لدن.

3 - **الأنسياب اللزج - المرن:** يمكن تمثيل هذا النوع من الأنسياب بمجموعة حركة تسمى مجموعة ماكسويل وهى تتكون من أسطوانة مليئة بالزيت اللزج (خامد) متصل بزنبرك مثبت من النهاية الأخرى. وعند تحميل المجموعة يبدأ الأنسياب بالحركة المرنة للزنبرك يتلوها حركة لزجة من الخامد، وعند إزالة الحمل تسترجع المجموعة الأنفعال المرن فوراً. وعند إزالة الحمل تسترجع المجموعة الأنفعال المرن فوراً. كما يمكن تمثيل الأنسياب المرن - اللزج أيضاً بمجموعة فويجت والتى تتكون من زنبك وخامد موصلين على التوازى. وفى هذا النموذج من الحركة يحدث خمد للحركة المرة فى نفس الوقت مع الحركة اللزجة، كما أن الحركة المرنة لاتسترجع لحظياً ولكنها تسترجع بعد إزالة الحمل. ويمكن تمثيل أغلب أنواع البوليمرات بمجموعتى

ماكسويل وفويجيت وخصوصاً البوليمرات ذات الوزن الجزيئى المرتفع، والتى تسلك سلوك مرن- لزج فى مجال من درجات الحرارة يمتد من درجات حرارة أقل من Tg إلى درجات أعلى من Tm. وفى هذا النوع من البوليمرات تسمح قابلية الحركة الزائدة للجزيئات بحدوث بعض الانفعال إضافة إلى إنزلاق الجزيئات بالنسبة لبعضها البعض كنتيجة لأنفراد unfolding أو مط وشد الجزيئات، أو دوران لقطاعات من الجزيئات حول ترابطات فردية أو الحركة الجماعية لقطاعات من الجزيئات. ونتيجة لهذة الحركات المحدودة يستعيد البوليمر جزء من الأنفعال كتغيير مرن ويتبقى الجزء الأخر من الأنفعال كتغيير لدن. ويسمى سلوك البوليمر عند درجات حرارة فى المنطقة الواقعة مباشرة أعلى من Tg بالسلوك الجلدى، ويسمى سلوك البوليمر عند درجة حرارة أعلى من Tg ولكن أقل من Tm بالسلوك المطاطى. وهذا النوع من البوليمرات لاينصح بإستخراجة من القالب إلا بعد التبريد لدرجات حرارة أقل بمراحل من درجة Tg للتأكد من ثبات الترتيب الجزيئى، كما لايسمح بإستخدام هذة البوليمرات فى درجات حرارة أعلى من Tg نظراً لحدوث تشوية فى شكل المنتج نتيجة لأسترجاع التغيير المرن. وبالتالى تعتبر درجة حرارة Tg اقصى درجة حرارة يمكن عندها إستخدام البوليمرات الخطية العشوائية والبوليمرات المتبلورة جزئياً.

ظواهر الإسترخاء فى البوليمرات:

يأخذ العديد من خواص البوليمرات، وخاصة الخواص الميكانيكية والعازلة، طابعاً خاصا ينجم عن رد الفعل البطيء جزئياً الذى تظهره المادة تجاه المؤثرات الخارجية. فأى تشوه يحدث فى البوليمر تحت تأثير قوة خارجية لايصحبه تنظيم جديد فورى للبنية الداخلية حتى حالة التوازن الموافقة للظروف الجديدة. إذ يتطلب هذا الأمر فترة من الزمن حتى تصل جميع الجسيمات إلى التوازن وفقا لهذه الظروف. وتسمى عملية انتقال الجسيمات إلى حالة توازن جديدة بالإسترخاء. (تعنى كلمة relaxation حرفيا الإضعاف ويقصد بذلك فى هذه الحالة إضعاف التوتر الذى تسببه القوة المؤثرة الخارجية). وهكذا عندما يشوه البوليمر بسرعة ويحافظ على درجة التشوه ثابتة فإن التوتر الضرورى لحدوث ذلك التشوه يتضاءل تدريجياً (استرخاء التوتر). ولكن عندما يتشوه البوليمر بسرعة ثم يحافظ على التوتر ثابتاً

فإن التشوه يزداد لفترة معينة (استرخاء التشوه). ويظهر الأسترخاء كذلك فى كثير من الجمل والظواهر الأخرى. بيد أن حركية الجسيمات تكون فى المركبات ذات الجزيئات الصغيرة كبيرة جداً لدرجة أن الأسترخاء فى هذه المركبات لايظهر إلا عند دراسة العمليات التى تجرى بسرعات كبيرة جداً. أما فى البوليمرات، فإن خصائص البناء الداخلى، وكذلك صعوبة انتقال الجسيمات بسبب وجود روابط مختلفة بين السلاسل تؤدى جميعها إلى أن بعض التحركات التي تقوم بها الجسيمات تجرى ببطء شديد. وهذا يؤدى بدوره إلى جعل سرعة الظواهر الإسترخائية المناظرة ضئيلة، كما ينعكس بشكل ملموس على الكثير من خواص البوليمر. يستعان بزمن الإسترخاء، للتعبير كمياً عن سرعة العمليات الإسترخائية. ويعرف زمن الإسترخاء بأنه الزمن الذى ينخفض خلاله التوتر e مرة عن قيمته الأولية (حيث e أساس اللوغاريتمات الطبيعية). تشتد الحركة الحرارية للجسيمات بارتفاع درجة الحرارة، ويضعف عندئذ بالطبع تأثير الظواهر الإسترخائية. أما سرعة عمليات الإسترخاء، فتزداد دوماً ازدياداً قوياً بارتفاع درجة الحرارة. ويعبر عن هذه العلاقة عند تساوى الظروف الأخرى بمعادلة من الشكل التالى :

$$\text{(XVII. 4)} \quad \frac{E - ao}{kT}$$

$$c = Toe$$

حيث c زمن الإسترخاء و E مقدار يمثل طاقة التنشيط و o التوتر و c و a ثابتان بالبوليمر المدروس. وقد يتغير زمن الإسترخاء من قيم صغيرة جدا تبلغ حوالي 10 – 8 ثانية إلى عشرات السنين أو أكثر (فى الحالة الصلبة) وذلك عند درجات حرارة مختلفة ومن أجل مختلف البوليمرات. بيد أن هذه المعادلة تعكس العلاقة المدروسة بشكل إجمالى فقط. والحقيقة أن هذه العلاقات أعقد من ذلك بكثير. فالإسترخاء يحصل بهذه الدرجة أو تلك عند جميع أشكال انتقال الجسيمات فى المادة إلا أن سرعة استرخاء هذه الأنتقالات فى البوليمر قد تختلف بنسبة كبيرة عند تساوى الظروف الخارجية. هذا ولا تتعطل عمليات انتقالات الإلكترونات، أما انتقالات الذرات والمجموعات الذرية وتغيرات حركتها الإهتزازية، فتتأخر بنسبة مختلفة وذلك تبعاً لكتلتها وطبيعة الرابطة ودرجة ارتباط هذه الذرات بالجسيمات الأخرى. وهذا يؤثر تأثيراً ملموساً على الخواص العازلة عند البوليمرات. وينطبق هذا الكلام على انتقالات أو

تغيرات أشكال الحلقات المستقلة فى السلاسل وفى الجزىء الضخم ككل علما بأن هذه التغيرات تتعلق بدرجة البلمرة وبناء السلاسل أيضاً. وتنخفض سرعة الإسترخاء عند إرتفاع درجة البلمرة. وتتعقد هذه العلاقات أكثر فى البوليمرات التى تحتوى على وحدات بنيوية مختلفة بالتركيب والبناء أى فى البوليمرات المشتركة والمطعمة وغيرها. وبوجه عام هناك جملة من أزمنة الأسترخاء تعبر عن السرعة المختلفة لأنتقال الجسيمات فى البوليمر. وبالإضافة إلى ذلك يؤثر الضغط الخارجى تأثيراً واضحاً على سرعة الأسترخاء. فعند ارتفاع الضغط يزداد التوتر ويقل بالتالى زمن الأسترخاء. وهذا ما يستغل عملياً على نطاق واسع أثناء تشكيل السلع من المواد البوليمرية. وهكذا تعتمد إحدى طرق زيادة سرعة العمليات الإسترخائية على إضافة ملدنات خاصة إلى البوليمر. ويؤثر الطابع الإسترخائى لتشوه البوليمرات على خواصها الميكانيكية والعازلة وغيرها. وعندما تؤثر القوة الخارجية دورياً فإن تشوه البوليمر فى ظروف يكون فيها زمن الأسترخاء كبيراً سيتأخر بهذه الدرجة أو تلك عن تأثير القوة. ونتيجة لذلك يظهر البوليمر تحت تأثير المؤثرات الدورية القصيرة (العالية التردد) معاملاً أكبر للمرونة، وبالتالى فهو يظهر مرونة أقل من المرونة التى يظهرها عندما يكون تأثير القوة ثابتاً. ينبغى أخذ الطابع الإسترخائى للتشوه بعين الإعتبار أثناء دراسة المنحنيات الحرارية الميكانيكية. وتكون علاقة التشوه العالي المرونة الكلى فى البوليمر تحت تأثير ثقل متساو بدرجة الحرارة ضعيفة جداً إلا أن سرعة بلوغ هذه الحالة تزداد كثيراً بارتفاع درجة الحرارة. و زمن الاسترخاء عند درجات حرارة أعلى يصبح صغيراً جداً لدرجة أنه لايلعب دوراً ملموساً فى العمليات التى تجرى بسرعات عادية، وعند درجات حرارة أكثر انخفاضاً تتضاءل كثيراً سرعة الأسترخاء بحيث ينعدم عملياً تأثير هذا الأخير. وتوجد طريقتين لدراسة ووصف الخواص التشوهية للبوليمرات في مجال واسع من درجات الحرارة، وهما: الطريقة الترددية الحرارية وقد وضعها أ. الكسندروف وى. لازوركين، والطريقة الحرارية الميكانيكية وقد وضعها ف. كارجين وت. سوجولوفا. وتعتمد هاتان الطريقتان على تعيين تشوه البوليمر تحت تأثير معلوم (دورى أو ثابت) لقوة خارجية. كما توجد طريقة أخرى تعتمد على تعيين استرخاء التوتر عند تشوه ثابت معلوم وفي مجال واسع أيضاً من درجات الحرارة. وبالرغم من أن هذه القيم قد تختلف بالطبع إختلافاً محسوساً فى فترات زمنية مختلفة ابتداء من لحظة التشوه إلا أن الطابع العام للعلاقة لا يتغير كثيراً بالنسبة إلى البوليمر المدروس. ولهذا يكتفى بمقارنة المعطيات فى فترات زمنية متساوية.

الفصل الرابع

العوامل المحددة لصفات البوليمر

يوجد ثلاثة عوامل هامة تتوقف عليها صفات البوليمرات وهى :

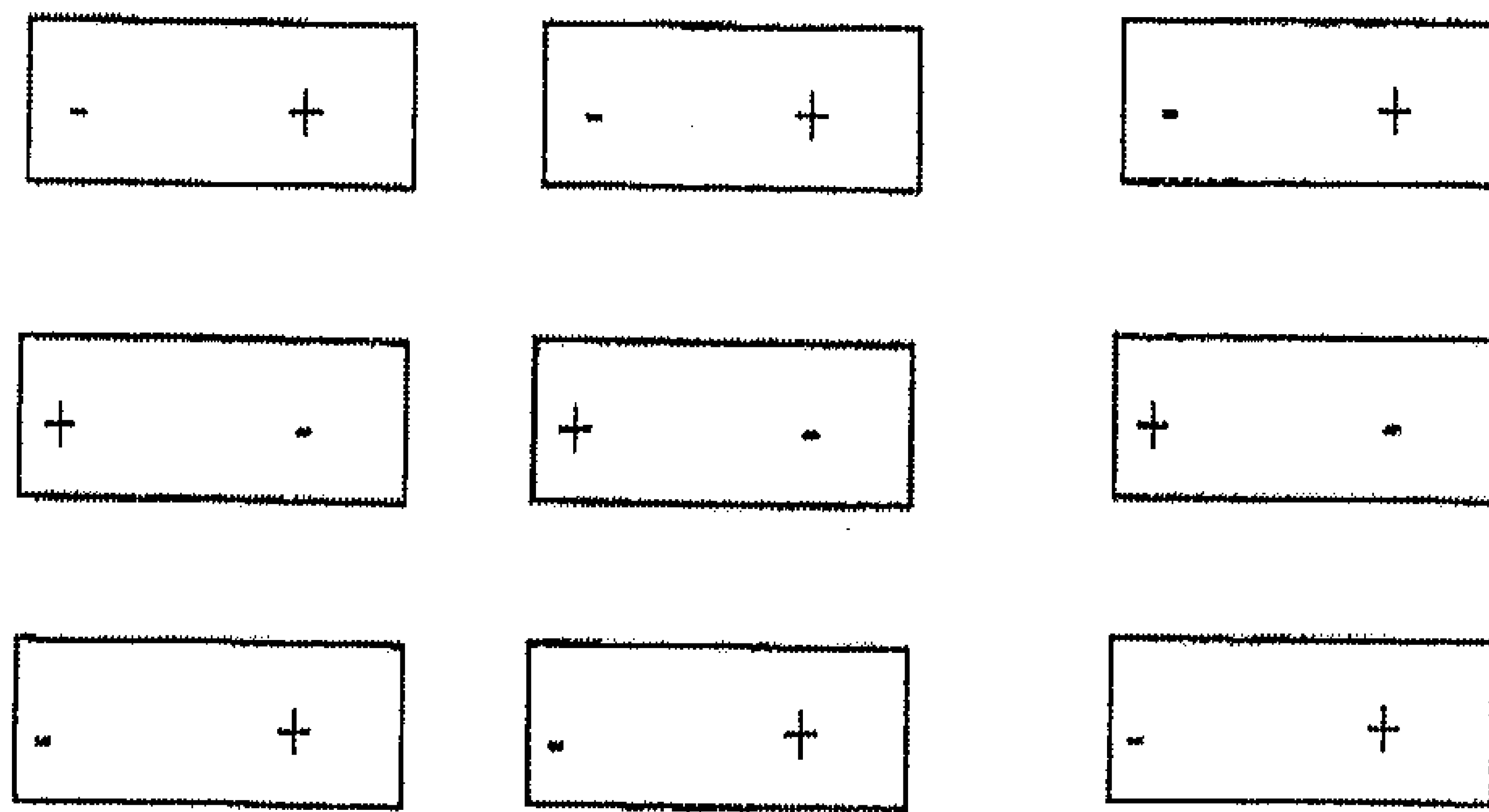
1 - **الوزن الجزيئى للبوليمر:** إن المركبات العضوية العادية لاتصلح أن تكون مادة بنائية للأجسام النباتية أو الحيوانية لأنها لاتتحمل الضغط، وهى عديمة التماسك أو قليلة. وهى غالباً ماتكون هشة القوام، أما الأجسام المصنوعة من البوليمرات فتمتاز بالمتانة والمقاومة والدوام، فالجزيئات البوليمرية طويلة السلاسل وكبيرة الحجم وبعضها متفرع branched أو متشابكcrosslinked وهو الأمر الذى يزيد من صلابتها ومقاومتها، كما أن باستطاعة الجزيئات البوليمرية الأمتداد وملء الفراغ فى اتجاة الأحداثيات الثلاث، كما أن المركبات البوليمرية تكون مقاومة للذوبان فى المذيبات بسبب أوزانها الجزيئية العالية.

2 - **طبيعة السلسلة الجزيئية البوليمرية:** يقصد بطبيعة السلسلة الجزيئية تركيب الوحدات المتكررة وهندستها ونوعية المجموعات العضوية والروابط الكيميائية التى تتضمنها الوحدة المتكررة. ويؤثر كل ذلك فى الصفات الفيزيائية والكيميائية للمركب بشكل عام. وعلى سبيل المثال، فإن البوليمرات التى تحتوى على مركبات حلقية فى وحدتها المتكررة تكون عادة ذات درجات انصهار عالية، أو أن البوليمرات التى تحتوى على الرابطة الأيثيرية C–O–C تمنح المادة قابلية المرونة وسهولة الألتواء دون أن تنقطع مثل خيوط الأقمشة وكذلك المطاط. إن طبيعة الجزيئة البوليمرية هذة ونوعية المجموعات الكيميائية المرتبطة بها تؤثر على مدى قابلية الجزيئات فى تكوين التراكيب المتبلورة.

3 - **القوى الجزيئية:** تصنف القوى الجزيئية إلى نوعين: القوى الضمنية والقوى المؤثرة بين الجزيئات. وتعمل القوى الضمنية Itermolecular forces ضمن

الجزيئة نفسها. أما القوى المؤثرة بين الجزيئات فهى تؤثر بين الجزيئات المتجمعة للمادة الواحدة أو للمواد المختلفة، أى أن الجزيئة الواحدة تتأثر بما يحيط بها من جزيئات أخرى وتؤثر هى بدورها عليها، وهى أنواع مختلفة كما يأتى:

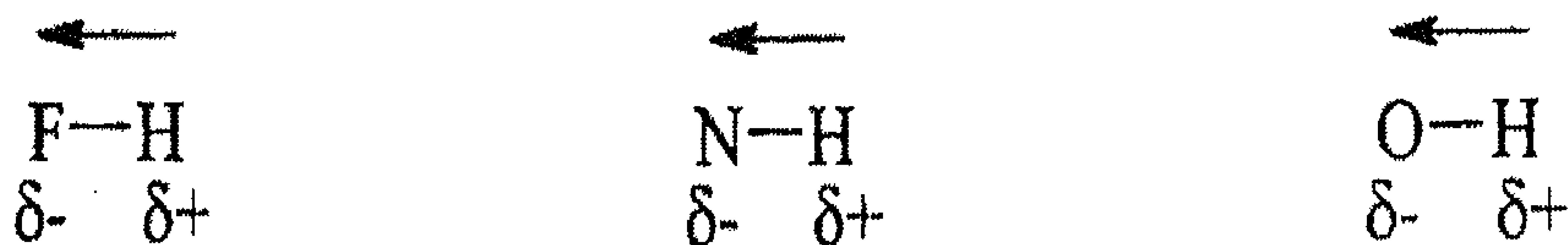
أ- **تأثير الأقطاب بين الجزيئات:** يظهر هذا التأثير فى الجزيئات القطبية بصورة خاصة مثل كلوريد الأيثيل (CH3-CH2CL) حيث تكون الجزيئات مستقطبة بسبب تكوين الشحنات الجزيئية الضعيفة والناتجة عن أختلاف ذرة الكلور والكربون فى قابلية جذب الألكترونات، ولذلك فإن الجزيئات المستقطبة تترتب فيما بينها بحيث أن النهايات المختلفة فى الشحنة، والنهايات المتشابهة الشحنة متباعدة، ومثال ذلك، جزيئات كلوريد الأيثيل بالمستطيلات كما يلى:



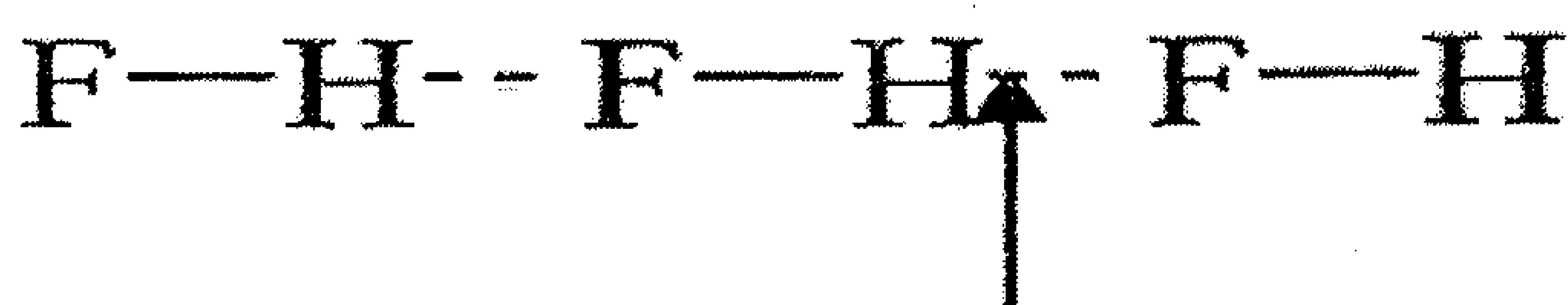
والترتيب الموضح بالرسم السابق يقلل من الطاقة الكلية للجزيئات ويزيد من ثباتها. ونتيجة لتجاذب الأقطاب المختلفة بين جزيئات المركب القطبى تكون درجة أنصهارها ودرجات غليانها عاليتين إذا ماقورنت بالمركبات غير القطبية المقاربة لها بالوزن الجزيئى. والجدير بالذكر أن بعض محاليل البوليمرات لاتترسب فى درجات حرارة الغرفة العادية بسبب هذة القوى القطبية التى تمسك الجزيئات بعضها بالبعض الأخر. وعند تسخين محاليل هذة البوليمرات إلى درجة حرارة أعلى، يلاحظ أنها تترسب بسبب تفكيك قوى التجاذب القطبية المسببة للتماسك وإزالة التنظيم الموجود.

2- **الرابطة الهيدروجينية:** تتكون الرابطة الهيدروجينية فى المركبات التى تحتوى جزيئاتها على مجاميع الهيدروكسيل (OH) أو(NH)أو (HF). وتكون

هذة المجموعات قوية الأستقطاب بفضل السلبية العالية لذرات الأوكسيجين والنيتروجين والفلور حيث تستقطب ذرة الهيدروجين جزئياً كالآتى:

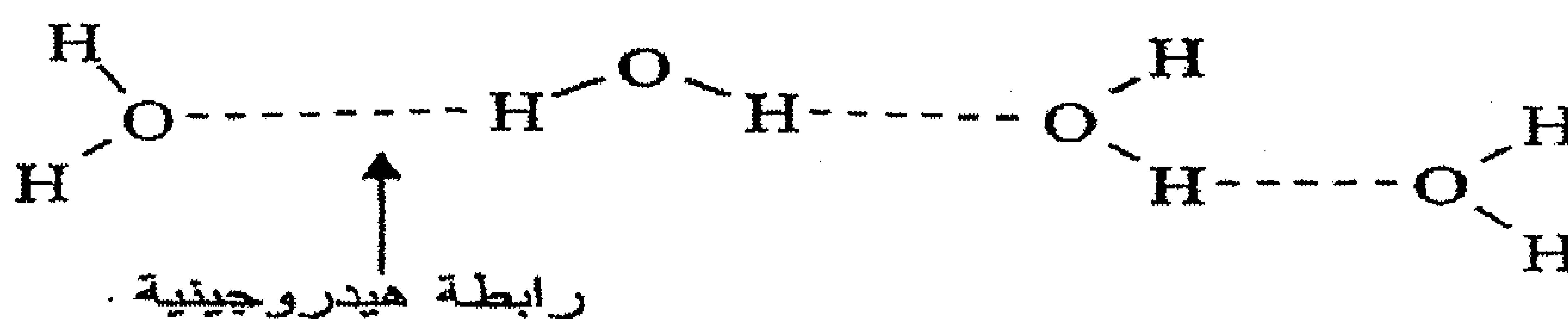


تؤثر الروابط المستقطبة على الجزيئة بكاملها حيث تصبح الأخيرة مستقطبة، ففى فلوريد الهيدروجين يلاحظ وجود تجاذب بين جزيئة وأخرى بفعل الروابط الهيدروجينية، ويبلغ مقدار هذا التجاذب حوالى 5 كيلو سعر للمول الواحد، وهى طاقة الرابطة الهيدروجينية وتمثل بشكل منقط لتمييزها عن الرابط العادية:



رابطة هيدروجينية

وبالطريقة نفسها تستطيع جزيئات الماء أو الكحول تكوين الروابط الهيدروجينية كما يأتى:



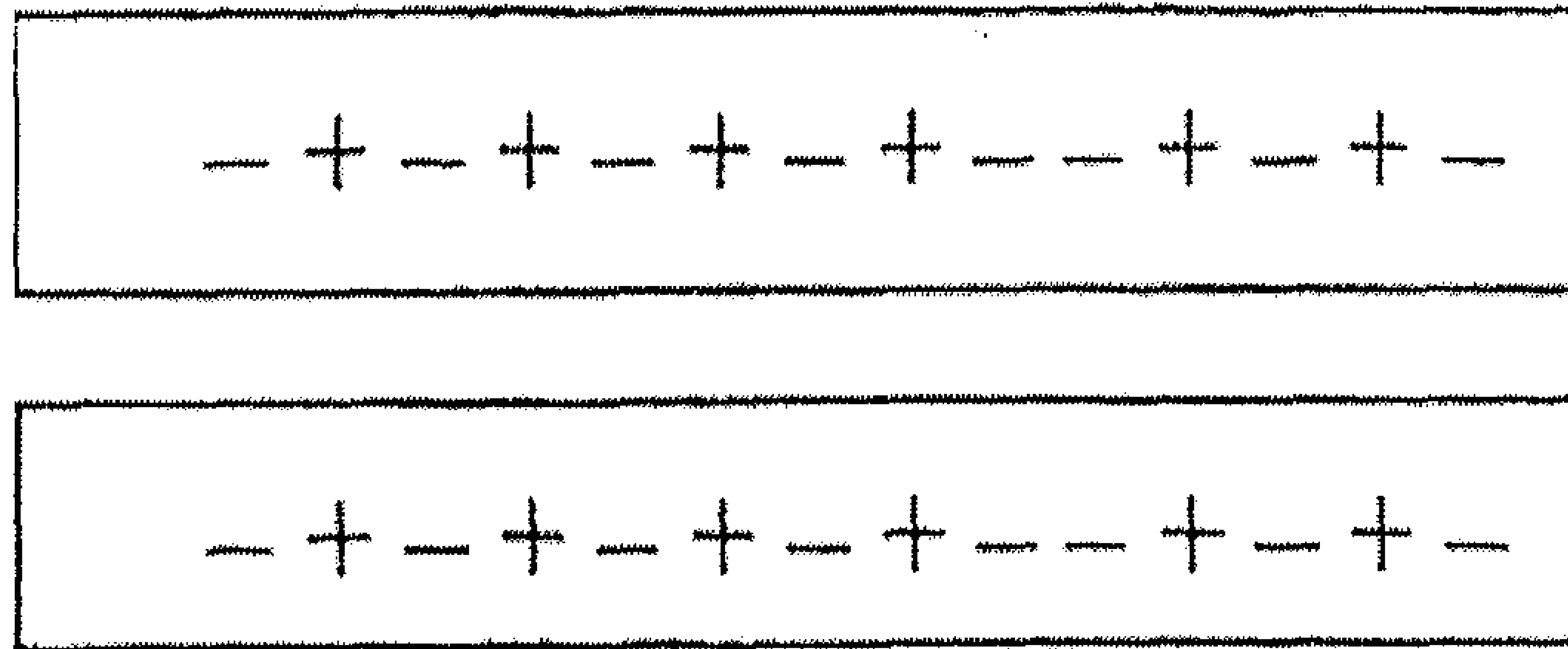
3 - **الأستقطاب بواسطة الحث** Induced Dipole:

عندما تخلط مادتان أحدهما قطبية والأخرى غير قطبية فإن الجزيئة القطبية تستطيع استقطاب الجزيئات غير القطبية الواقعة حولها بطريقة الحث. إن هذة الظاهرة مسئولة عن ذوبان اليود فى الكلوروفورم على سبيل المثال، إن الكلوروفورم مادة قطبية إلى حد ما وتقوم باستقطاب اليود المحيطة بها وبذلك يذوب اليود فى الكلوروفورم. إن اليود

أحد العناصر ذات الذرات الكبيرة فى الحجم، ولذلك فإن ذرتة لها قابلية كبيرة على الأستقطاب بالحث بسبب حجمها الكبير، بينما الذرات الصغيرة الحجم صعبة الأستقطاب بالحث induction.

4 - **قوى فان درفالز** vander waals forces:

تنشأ هذة القوى نتيجة تجاذب الجزيئات فيما بينها بسبب تكوين أقطاب كهربية مؤقتة على الجزيئات. وتنشأ الأقطاب المشحونة والوقتية نتيجة دوران الألكترونات المستمر حول النواة والتى تؤدى إلى تكوين قطبين مختلفين فى الشحنة بشكل مؤقت لايلبث أن يزول لتتكون اقطاب جديدة فى مواقع أخرى من الجزيئة. والأقطاب المتكونة هذة والمؤقتة تستقطب بدورها مايجاورها من الجزيئات بطريقة الحث كما هو موضح بالرسم التالى:



2 - **قوى فان دارفالز للتنافر:** للذرات والجزيئات باعتبارها جسيمات صغيرة كتل محددة، وهى لذلك تخضع لقانون نيوتن الخاص بالجاذبية، فتوجد بين الذرات والجزيئات المختلفة قوى تجاذب تزداد مع زيادة التقارب بينها فى المسافات، إلا أن العالم فان درفالز بين ان الجزيئات والذرات تتقارب فى حدود معينة بحيث تصل إلى حد يصبح أى تقارب إضافى مؤدياً للتنافر الناتج عن تنافر النوى الموجبة للذرات. ويسمى نصف قطرالدائرة المحيطة بالذرة والتى يبدأ عندها التنافر بين الذرات المتقاربة نصف قطر فان درفالز. وعند تقارب الذرات من بعضها بحيث تتعدى أنصاف أقطار فان درفالز يحدث تنافر يسمى بقوى فان درفالز للتنافر.

الصبغات المناسبة لتلوين اللدائن

يمكن تصنيف الصبغات الصالحة لصباغة اللدائن فى المجموعات التالية:

أ- **البيجمنتات الغير عضوية:** ينتمى إلى هذة المجموعة الصبغات البيضاء والملونة، ومن أهم الصبغات البيضاء ثانى أوكسيد التيتانيوم والليثوبون وهو مزيج من سلفيد الزنك وكبريتات الباريوم، أما أشهر البيجمينتات الملونة فهى:

صبغات الكادميوم والتى تمتد ظلالها من الأصفر إلى الأحمر مروراً بالبرتقالى.

صبغات أوكسيد الحديد: تعطى ظلالاً صفراء وحمراء وبنية وسوداء.

صبغات الألترامارين:توجد بألوان زرقاء وخضراء وحمراء.

الصبغات الكبريتية والمحتوية على الكربون: تمتاز تلك الصبغات الغير عضوية بمقاومتها الكبيرة لدرجات الحرارة العالية والضوء والهجرة(النضح) وتعطى تغطية جيدة، ولكن قوة تلوينها أقل من الصبغات العضوية.

ب- **البيجمينتات العضوية:** يوجد نوعان من البيجمينتات العضوية هما صبغة البيجمينت والطلاءات الصباغية. أما صبغات البيجمينت فهى بيجمينتات عضوية محضرة تركيبياً بشكل مباشر ومن أمثلتها صبغات فيثالوسيانين، أما الطلاءات الصباغية فتحضر من صبغات عضوية منحلة فى الماء بعد ترسيبها بمادة مرسبة مناسبة تكون فى أغلب الأحيان أملاح معدنية لصبغات الأزو الأحادية الحمضية. وتمتاز البيجمينتات العضوية بكثافتها الصغيرة وبظلالها الزاهية وبقوة تلوينها.

الصبغات المنحلة: هى صبغات عضوية تركيبية، أو طبيعية قابلة للذوبان فى الماء، أو فى المذيبات العضوية. وهى تصنف حسب المذيب القابلة للذوبان فية، فهناك الصبغات الذوابة فى الماء، والصبغات الذوابة فى الكحول، مثل أنواع النيجروسين والصبغات الأساسية. أما الأسس الصباغية فهى صبغات قابلة للأنحلال فى الأحماض العضوية(زيوت- دهون- راتنجات) وهناك سلم كبير جداً من الصبغات المنحلة وهى تعطى صباغة شفافة ذات نقاء بلورى وهى ذات قوة تلوين كبيرة. وأما الشرط الأساسى لأستخدام هذا النوع من الصبغات هو أنحلالها الكامل فى مادة اللدائن المراد تلوينها لأن

الأنحلال الناقص يؤدى إلى حدوث ظاهرة الهجرة(النضح). وهذا الشرط يحد كثيراً من استخدامها فى تلوين اللدائن، وعلى سبيل المثال، لاتستخدم هذة الصبغات على الأطلاق فى تلوين البولى إيثيلين.

الصبغات الخاصة: تنتمى إلى هذة الصبغات بيجمينتات البرونز والبيجمينتات الصدفية والمضيئة. و تحتفظ الشركات المصنعة بأسرار صناعة هذة الصبغات.

أختيار الصبغات المناسبة: يؤثر الأختيار الصحيح تأثيراً كبيراً على نوعية المنتج البلاستيكى فى أغلب الأحيان لايمكن الوصول إلى اللون المطلوب إلا بإستخدام مزيج من الصبغات بتركيزات محددة، ومن العوامل التى تؤثر فى اختيار الصبغات درجة اللون المطلوب حيث أن إختيار الظل المراد الوصول إلية يعتمد على نوع اللدائن ليس من الضرورى أن يعطى نفس اللون مع نوع أخر. وهناك الكثير من اللدائن تتمتع بألوان خاصة دون إضافة أى صبغات وتتراوح هذة الألوان مابين الصفر إلى البنى. ومعظم اللدائن معتمة إما جزئياً أو كلياً، وقليلة نسبياً تلك اللدائن التى تكون عديمة اللون تماماً أو شفافة بشكل كامل. ويمكن تعديل الألوان الذاتية للدائن بإضافة صبغات مناسبة، فمثلاً يمكن تعديل اللون الأصفر الفاتح للدائن الشفافة بإضافة صبغات زرقاء أو بنفسجية. ولكن فى الحالات القصوى (مثل مساحيق لدائن الفينول ذات اللون البنى الغامق) يصعب الحصول على منتجات شفافة أو عديمة اللون. ولايمكن تغيير الطبيعة الغير شفافة للدائن بإضافة أى نوع من أنواع الصبغات.

طرق وتقنيات تلوين اللدائن:

التلوين فى مطحنة كرات: تستخدم هذة الطريقة بالدرجة الأولى لتلوين اللدائن الأمينية ويمكن استخدامها أيضاً لصباغة عجائن PVC.

التلوين الجاف: هذة الطريقة صالحة فقط لتلوين اللدائن الحرارية مثلPVC) والمشتقات السليولوزية، بولى إيثيلين، بولى بروبيلين، بولى أميد وغيرها). وتتم مجانسة مسحوق الصبغة وحبيبات البوليمر فى اسطوانة دوارة حيث تلتصق الصبغة بحبيبات البوليمر نتيجة الشحنات الكهربية الساكنة على البوليمر. وعند استخدام كميات كبيرة من

الصبغة، أو أستعمال صبغات ذات كثافة كبيرة مثل البيجمينتات يفضل استخدام مادة اضافية ذات أثر مشتت مثل 0.05 – 0.1 % بوتيل ستيرات.

صباغة الراتنجات السائلة والمونوميرات: تستخدم الصبغة على شكل مسحوق أو عجينة أو معلق أو محلول. وتلون بهذة الطريقة راتنجات البولى أستر المشبعة وغير المشبعة، وراتنجات الأيبوكسى، ومحاليل الراتنجات المختلفة، ومحلول الفسكوز، والمونوميرات السائلة. تحل الصبغة أو تشتت فى الراتنج قبل التصنيع. وبالنسبة للصبغات المنحلة يمكن حلها فى مذيب مناسب قبل إضافتها إلى الراتنجات. ويلاحظ أن إضافة البيجمينتات مباشرة لايؤدى فى الغالب إلى تشتيت جيد، إذ من المفضل تشكيل عجينة منة مع ملين مناسب(مثل داى بيوتيل فيثالات، أو مع جزء من الراتنج) فى مطحنة مناسبة ثم بعد ذلك إضافتها إلى الراتنج السائل.

طريقة الصباغة السطحية: تستخدم هذة الطريقة لصباغة المنتجات بعد تصنيعها ويمكن أن تتم هذة العملية إما بالطلى أو فى حوض الصباغة.

الطلى: تثبت الصبغات على سطح المنتج البلاستيكى بواسطة ماة رابطة ويتم أستخدام محلول الصبغة إما بالفرشاة أو بالتغطيس أو بالرش، وتؤثر الطريقة الأخيرة سلباً على بعض الخواص الهامة فى المنتج(مثل الصلابة السطحية والمقاومة الكيميائية) ولذلك لاتستخدم إلا فى حالات خاصة.

الصباغة فى حوض الصباغة: تتم الصباغة بتغطيس المنتج البلاستيكى فى محلول الصبغة أو معلقة. وتستطيع الصبغة الارتباط مباشرة إلى المادة البلاستيكية بشرط أن يوجد تجاذب بين الصبغة والمادة البلاستيكية، أو يجب أن تنحل الصبغة فى المادة البلاستيكية. وهذا الشرط لايتوفر فى كل الحالات، ولذلك لاتستخدم هذة الطريقة إلا فى حالات محددة مثل البولى أمينات والبولى استرات. ويلاحظ أن طريقة الصباغة السطحية لاتعطى صباغة حقيقية كالصباغة فى العجينة، ولكنها مع ذلك ذات شأن خصوصاً فى تلوين أزرار البولى استر وبعض قطع البولى أميد، حيث لاتوجد شروط خاصة كثيرة للصباغة، وتكون هذة الطريقة محبذة عندما تكون الكميات المراد تلوينها صغيرة.

الفصل الخامس

التفاعلات الكيميائية لتكوين البوليمرات

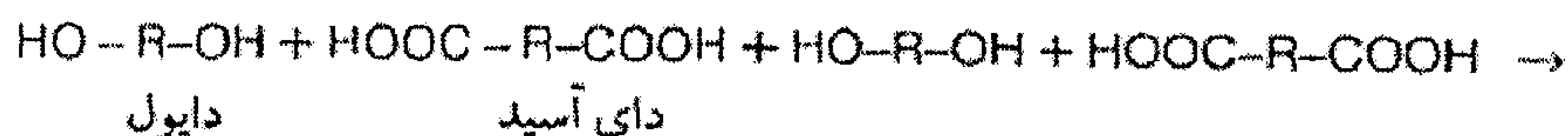
أولاً: بوليمرات التكثيف: فاعلية المونومير:

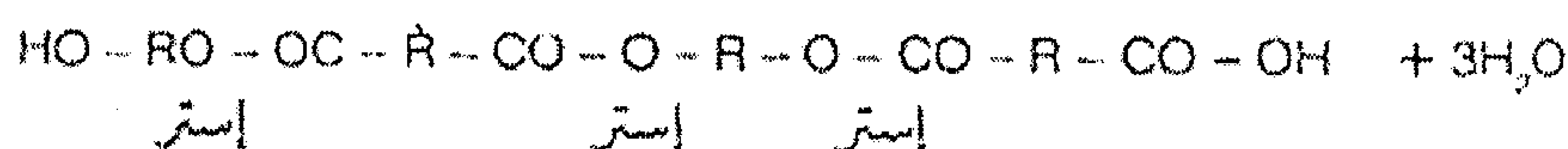
يتميز المركب الكيميائى البسيط (المونومير) الذى يصلح لأنتاج البوليمرات التى عرفت ببوليمرات التكثيف بقدرتة على التفاعل من طرفين على الأقل، أو بمعنى أخر يكون لة مركزى تفاعل (مجموعتين فعالتين) أو أكثر. ولتوضيح ذلك نذكر أن جزىء المونومير المناسب لعملية البلمرة بالتكثيف يحمل مجموعتين فعالتين على الأقل، إما أن تكون من نفس النوع مثل:

(أ) جزيئات الأحماض العضوية ثنائية الكربوكسيل، أو الكحولات ثنائية الهيدروكسيل، أو الأمينات الثنائية.

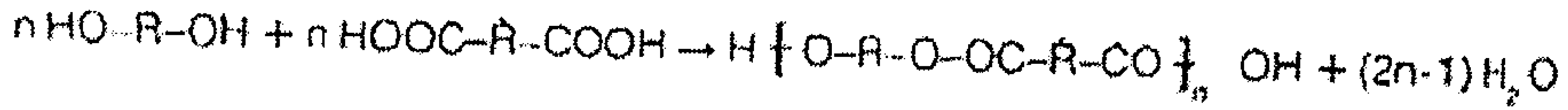
(ب): أو أن تكون المجموعتين الفعالتين من نوعين مختلفين ولكنهما قابلتين للتفاعل مع بعضهما مثل: مجموعة الكربوكسيل ومجموعة الهيدروكسيل كما فى الأحماض الكربوكسيلية، أو مثل مجموعة الكربوكسيل ومجموعة الأمين مثل الأحماض الأمينية. ويمكن توضيح ماسبق بالمعادلات الكيميائية كما يلى:

فى حالة وجود مجموعتين فعالتين متشابهتين على جزىء المونومير مثل حامض ثنائى الكربوكسيل تجعل لهذا المونومير القدرة على التفاعل من طرفية مع مونومير أخر يحمل مجموعتين هيدروكسيل (دايول) لتكوين سلسلة بوليمر بوصلة أستر بين وحدات الحامض ووحدات الدايول، ويكون البوليمر الناتج من نوع البولى استر بعد نزع عنصر الماء نتيجة لتفاعل التكثيف كالتالى:





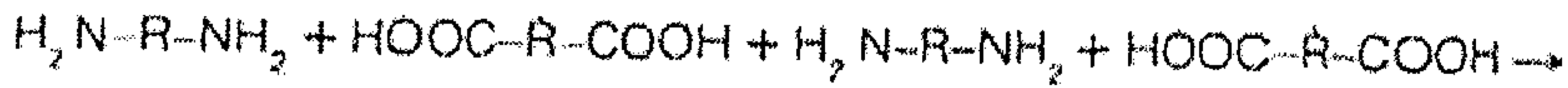
وبصفة عامة يمكن تمثيل التفاعل بإستخدام عدد(n)من جزيئات المونومير كالأتى:



$$n\,HO-R-OH + n\,HOOC-R-COOH \rightarrow H\{O-R-O-OC-R-CO\}_n\,OH + (2n-1)\,H_2O$$

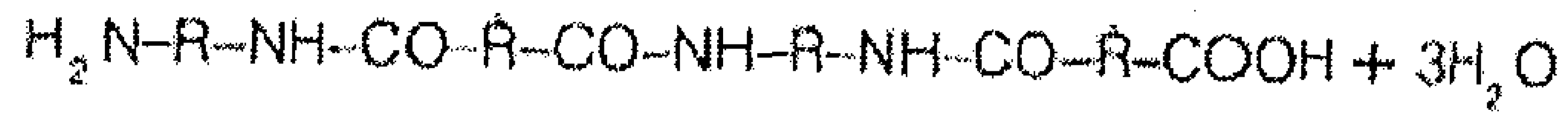
بولى استـــر

كما يمكن تمثيل هذة الحالة بتفاعل حامض عضوى ثنائى الكربوكسيل مع جزىء مونومير يحتوى على مجموعتى أمين (داى أمين) لتكوين سلسلة من البولى أميد بعد نزع عنصر الماء نتيجة لتفاعل التكثيف كما هو موضح بالمعادلة التالية:



$$H_2N-R-NH_2 + HOOC-R-COOH + H_2N-R-NH_2 + HOOC-R-COOH \rightarrow$$

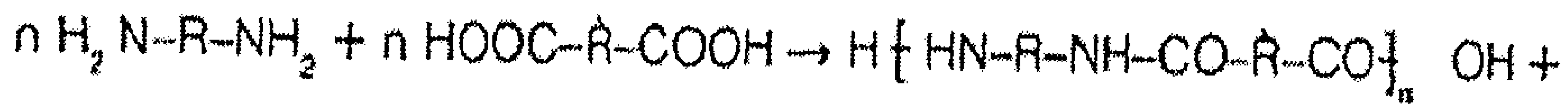
داى أمين   داى آسيد



$$H_2N-R-NH-CO-R-CO-NH-R-NH-CO-R-COOH + 3H_2O$$

أميد   اميد   اميد

أو بصفة عامة يمكن عند تفاعل عدد(n) من جزيئات المونومير تمثيل التفاعل كالأتى:



$$n\,H_2N-R-NH_2 + n\,HOOC-R-COOH \rightarrow H\{HN-R-NH-CO-R-CO\}_n\,OH +$$



$$(2n-1)\,H_2O$$

بولى اميد

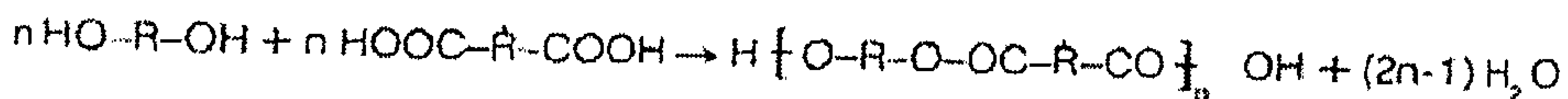
فى حالة وجود مجموعتين فعالتين على جزىء المونومير غير متشابهتين وقابلتين للتفاعل مع بعضهما مثل(أ) الحامض الهيدروكسيلى أو الحامض الأمينى فإن جزىء المونومير فى هذة الحالة يتفاعل مع نفسة ويمكن تمثيل تفاعل التكثيف كالأتى:



$$HO-RCOOH + HO-R-COOH + HO-RCOOH \rightarrow HO-RCOO-R-COOR-COOH + 2H_2O$$

استر   استر

وبصفة عامة يمكن تمثيل التفاعل فى حالة استخدام (ن) من جزيئات المونومير لتكوين سلسلة من بوليمر البولى استر الطويلة كالأتى:



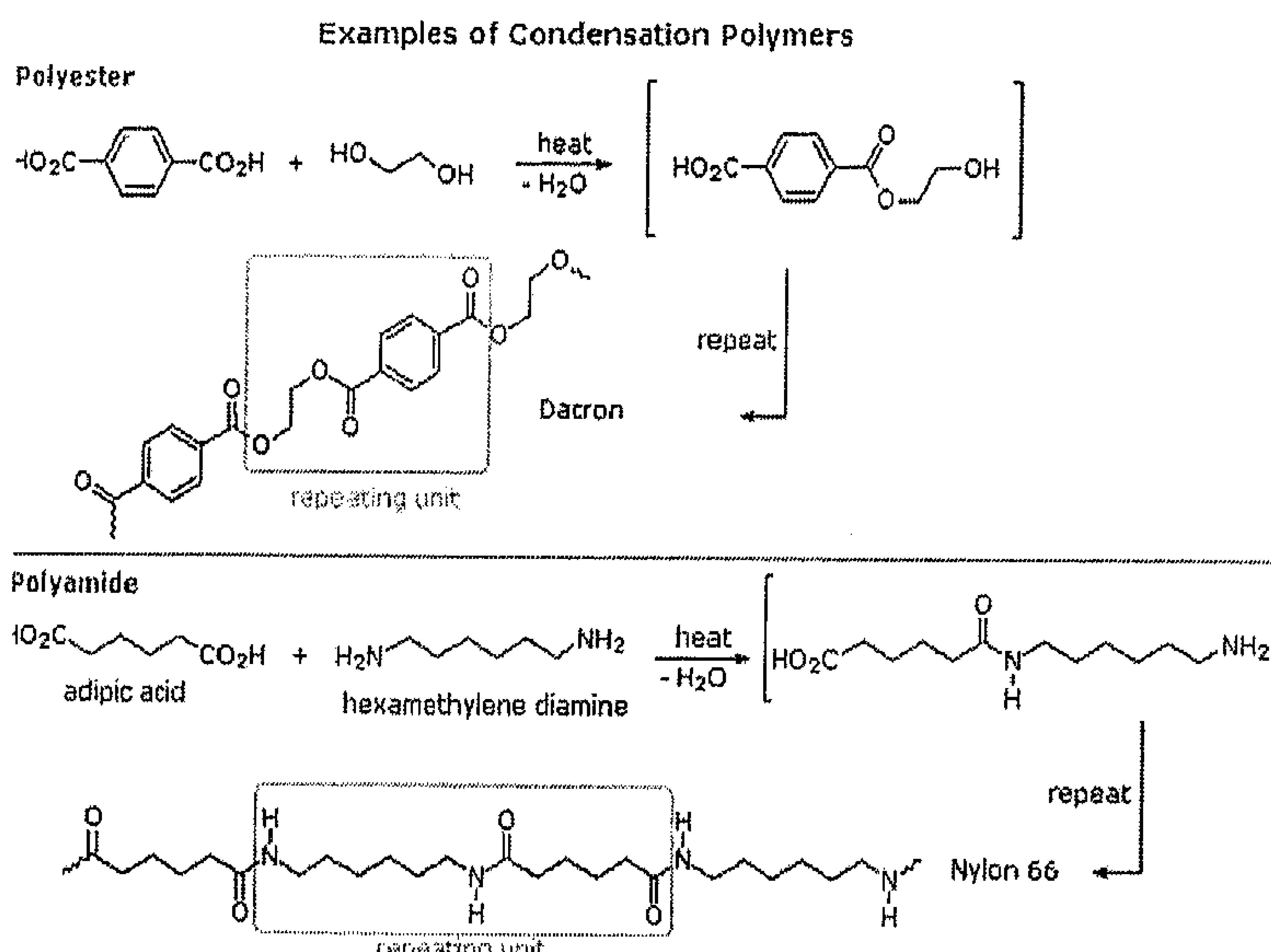
$$n\,HO-R-OH + n\,HOOC-R-COOH \rightarrow H\{O-R-O-OC-R-CO\}_n\,OH + (2n-1)\,H_2O$$

بولى استـــر

كما يمكن تمثيل تفاعل سلسلة بوليمر البولى أميد من تفاعل جزيئات مونومير الحامض الأمينى كالأتى:

$$n\,H_2N-R-COOH \rightarrow [HN-R-CO]_n\ OH + (n-1)\,H_2O$$

وتسمى كل البوليمرات التى تكونت فى السطور السابقة من هذا النوع من البوليمرات ببوليمرات التكثيف، وتسمى عملية البلمرة ببلمرة التكثيف وذلك لأن التفاعل الذى يتم خلال عملية البلمرة ماهو إلا تفاعل تكثيفى مثل تكوين الأستر، أو تكوين الأميد وينتج عنة نزع جزىء الماء.

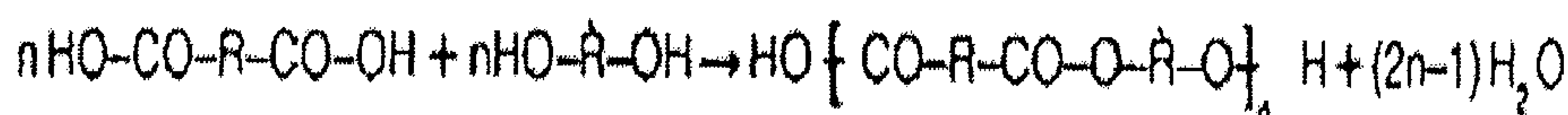


أمثلة لبوليمرات التكثيف.

التفاعلات الكيميائية المستخدمة فى تكوين بوليمرات التكثيف: (أ): تفاعل تكوين الأستر:

يتم ذلك من خلال الطرق التالية (أ): الأسترة المباشرة:

يتم استخدام حامض ثنائى الكربوكسيل وكحول ثنائى الهيدروكسيل (الدايول)



$$n\,HO-CO-R-CO-OH + n\,HO-R-OH \rightarrow HO[CO-R-CO-O-R-O]_n\ H + (2n-1)\,H_2O$$

ب- الأسترة عن طريق تفاعل تبادل الأسترة:

يتم بتفاعل داى استر مع دايول بدلاً من تفاعل الحامض الثنائى مع الدايول والمنتج الثانوى لتفاعل التكثيف يكون هو الكحول بدلاً من الماء.

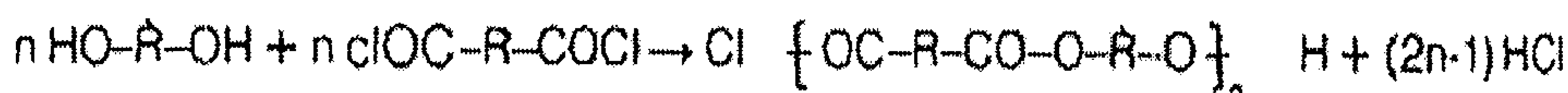


$$n\,ROOC-R-COOR + n\,HO-R-OH \rightarrow RO\,[\,OC-R-CO-OR-O\,]_n\,H + (2n-1)\,ROH$$

داى استر

ج- الأسترة عن طريق تفاعل كلوريد الحامض الثنائى مع الدايول:

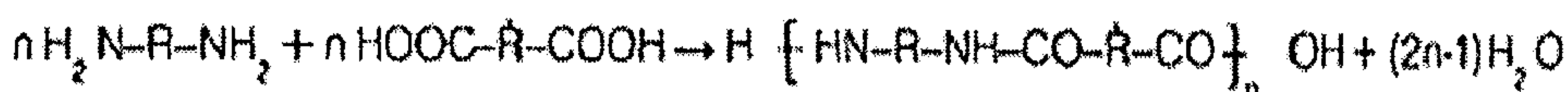
يعرف هذا التفاعل بإسم شوتان- بومان (Shottan–Bauman) ويعطى هذا التفاعل حامض الهيدروكلوريك كناتج ثانوى.



$$n\,HO-R-OH + n\,ClOC-R-COCl \rightarrow Cl\,[\,OC-R-CO-O-R-O\,]_n\,H + (2n-1)\,HCl$$

2 - تفاعل تكوين الأميد: يتم من خلال إحدى الطرق التالية:

أ- تكوين الأميد بالتفاعل المباشر بين حامض عضوى ثنائى الكربوكسيل مع الداى أمين، كما هو موضح بالمعادلة التالية:



$$n\,H_2N-R-NH_2 + n\,HOOC-R-COOH \rightarrow H\,[\,HN-R-NH-CO-R-CO\,]_n\,OH + (2n-1)\,H_2O$$

ب- إزالة عنصر الماء من الأحماض الأمينية، أو فتح حلقة لاكتام الأحماض الأمينية:

كما يتمثل فى تكوين بوليمر نايلون6- من لاكتام حامض الكبرويك والمعروف بإسم الكابرولاكتام.



حيث أن : $(CH2)_5=R$

ج- تكوين الأميد بتفاعل شوتان - بومان: أى بتفاعل كلوريد الحامض الثنائى بدلاً من الحامض العضوى مع داى امين:

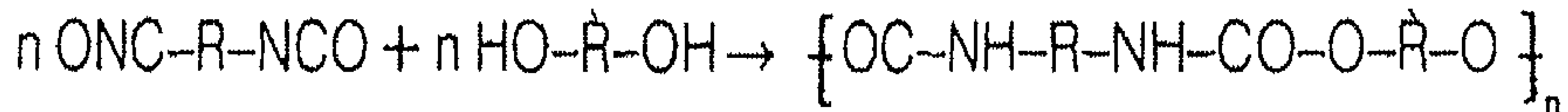




$$n\,ClOC-RCOCl + n\,H_2N-\acute{R}-NH_2 \rightarrow Cl\,[OC-R-CO-NH-\acute{R}-NH]_n-H + (2n-1)\,HCl$$

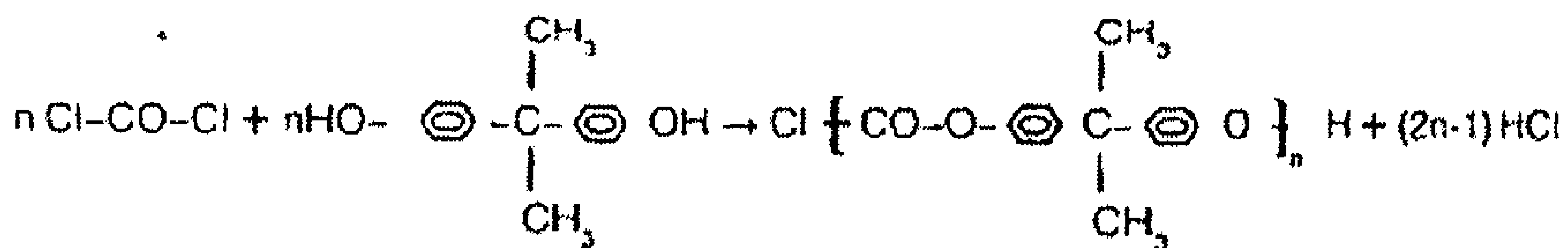
3 – تفاعل تكوين البولى يوريثان:

يتم ذلك بتفاعل الدايول مع داى ايزوسيانات diisocyanaye

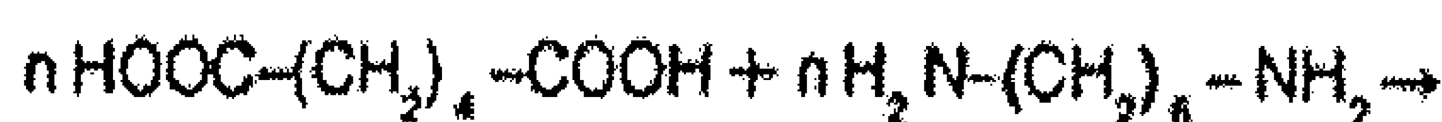


$$n\,ONC-R-NCO + n\,HO-\acute{R}-OH \rightarrow [OC-NH-R-NH-CO-O-\acute{R}-O]_n$$

4 – تفاعل تكوين الكربونات: مثال ذلك تكوين بوليمر البولى كربونات التجارى بتفاعل الفوسجين مع مركب بس فينول(أ) :bisphenol

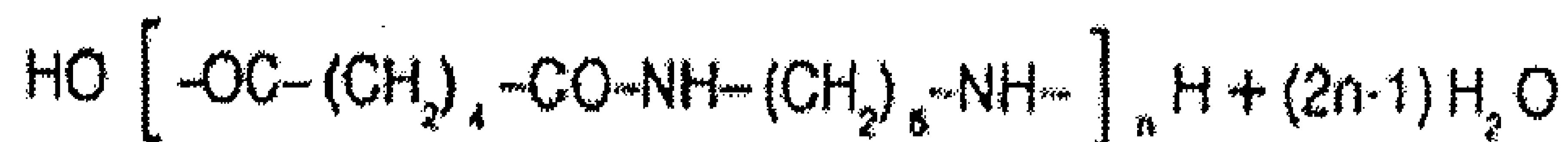


مثال لبوليمرات البولى أميد (بوليمرات النايلون): يتكون بوليمر البولى هكساميثيلين أديو أميد polyhexamethylene adioamide وهويعرف تجارياً بإسم نايلون 66- نتيجة تفاعل جزيئات مونومير حامض الأديبيك مع جزيئات مونومير هكسا ميثيلين داى أمين . وتتكون سلسلة البوليمر و هو عبارة عن بولى أميد بعد نزع الماء منة كالأتى:



$$n\,HOOC-(CH_2)_4-COOH + n\,H_2N-(CH_2)_6-NH_2 \rightarrow$$

حمض الاديبك   هكساميثيلين داى أمين



$$HO\left[-OC-(CH_2)_4-CO-NH-(CH_2)_6-NH-\right]_n H + (2n-1)\,H_2O$$

نايلون (٦٦)

وينتمى بوليمر نايلون– 66 إلى مجموعة كبيرة من بوليمرات النايلون التى تنتج من بلمرة حامض عضوى ثنائى الكربوكسيل مع داى أمين ، وطبقاً لعدد ذرات الكربون التى يحتويها كل من الأمين والحامض يتحدد الرقم الذى يكتب بجوار اسم النايلون ، على سبيل المثال ، فى حالة نايلون– 66 فإن الرقم الآول 6 يدل على عدد ذرات الكربون الستة الموجودة فى الداى أمين ، ويدل الرقم 6 الثانى على اليمين على عدد ذرات الكربون الستة

الموجودة فى حامض الأديبيك، ولذلك فهناك نايلون – 6 ونايلون – 11ونايلون 615 وهكذا طبقاً لعدد ذرات الكربون فى المونوميرات المختلفة.

ثانياً: بوليمرات الأضافة: فاعلية المونومير:

يتميز المونومير الذى يصلح لتكوين البوليمرات المعروفة بإسم بوليمرات الأضافة بالخصائص التركيبية الأتية:

يكون جزىء المونومير محتوياً على رابطة مزدوجة من فصيلة الهيدروكربونات الغير مشبعة المعروفة بإسم الأوليفينات مثل مركبات الأيثيلين($CH_2=CH_2$) والبروبيلين ($CH_2=CH-CH_3$) والاستيرين. مركب حلقى يتكون من حلقة غير متجانسة مثل حلقة اللاكتونات واللاكتامات والأيثيرات الحلقية.

أنواع عوامل بدء التفاعل التى يتم بها تكوين بوليمرات الأضافة:

فى تفاعلات الأضافة للمركبات التى تحتوى على الرابطة المزدوجة:

وهى مركبات الأوليفينات (الأيثيلين ومشتقات الأيثيلين المعروفة بإسم مركبات الفينيل Vinyl compounds).

ويتم التفاعل فى وجود عوامل بدء التفاعل التالية:

(أ) **الجذور الحرة:** تنتج من تكسير مركبات البيروكسيدات مثل مركب بيروكسيد البنزويل.

(ب) **الآيونات الموجبة:** تنتج من بروتون الأحماض المعدنية مثل حامض الهيدروكلوريك، أو من أحماض لويس مثل ثلاثى كلوريد الألومونيوم وتراى فلوريد البورون(فى وجود الماء) لتعطى البروتون.

(ج) **الآيونات السالبة:** يمكن الحصول عليها من تآين الأميد مثل مركب أميد البوتاسيوم حيث أن آنيون الأميد هو الذى يبدأ تفاعل البلمرة.

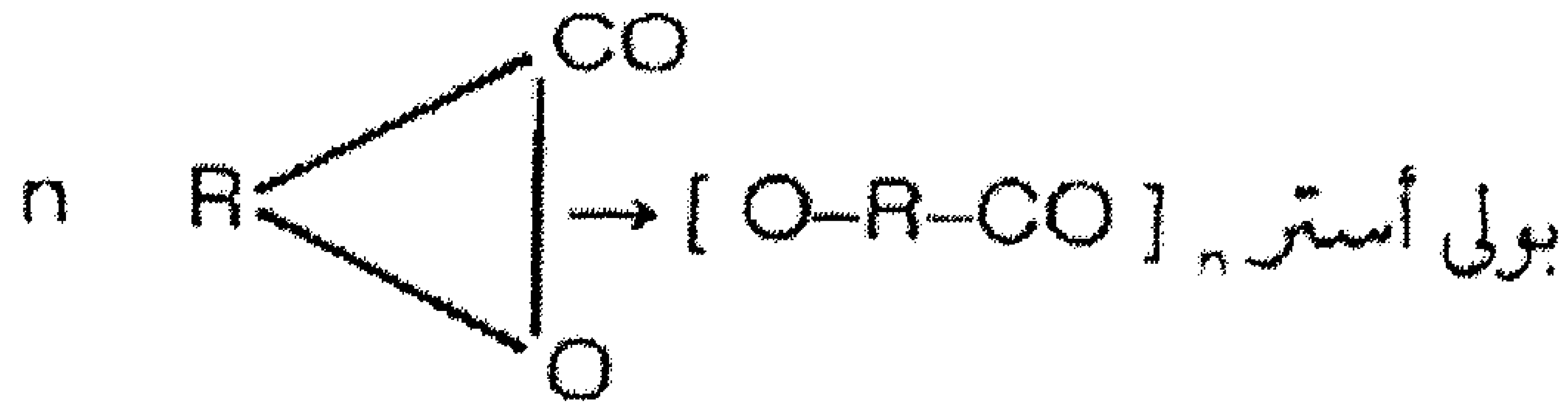
(د) استخدام عوامل بدء التفاعل غير المتجانسة: مثل العامل الحفاز المعروف بإسم زيجلر – ناتا (Zeigler– Nata) وهو مكون من خليط من المركبات الأتية:

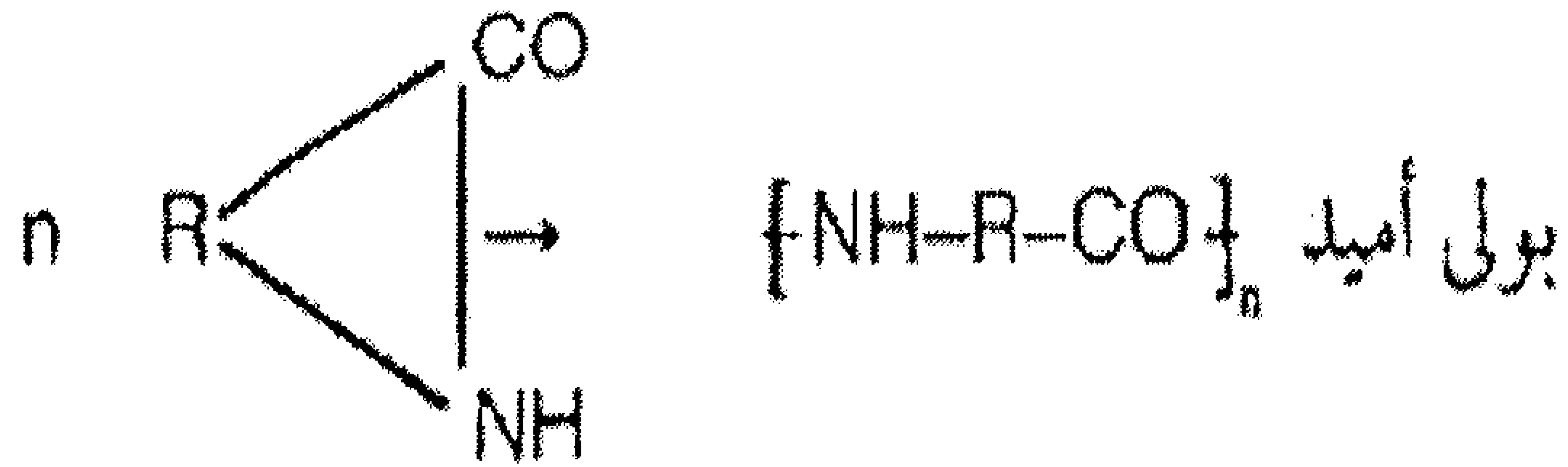
أ- الكيلات الفلزات مثل تراى ايثيل الومونيوم$Al(C_2H_5)_3$

ب- هاليدات الفلزات مثل رباعى كلورو التيتانيوم TiC_{l4}

2 - تفاعلات فتح المركبات الحلقية غير المتجانسة:

Heterocyclic compounds: مثل حلقات اللاكتون واللاكتام ومركبات الأيثيرات الحلقية.







ويستخدم فى عمليات بلمرة الحلقات الغير متجانسة المواد الحفازة الآيونية، ولاتصلح الجذور الحرة ولا العوامل الحفازة غير المتجانسة (زيجلر – ناتا) لبلمرة هذة الحلقات. وبذلك يمكن القول أن العوامل الحفازة الآيونية هى أكثر شيوعاً فى الأستخدام عن الجذور الحرة.

جدول رقم (14)

بعض مونوميرات الفينيل التى تستخدم فى إنتاج البوليمرات والنوع المناسب من العوامل الحفازة اللازم لبلمرتها.

المونومير	الصيغة التركيبية	عوامل حفازة متجانسة			عوامل حفازة غير متجانسة.
		جذور حرة	كاتيونات	انيونات	
الأيثيلين	$CH_2{=}CH_2$	+	–	+	+
البروبيلين	$CH_2{=}CH{-}CH_3$	–	–	–	+

البيوتين	$CH_2=CH-CH_2-CH_3$	−	−	−	+
ايزوبيوتين	$CH_2=C(CH_3)-CH_3$	−	−	+	−
3.1 – بيوتادين	$CH_2=CH-CH=CH_2$	+	+	−	+
ايزوبرين	$CH_2=C(CH_3)-CH=CH_2$	+	+	−	+
كلوريد الفينيل	$CH_2=CHCL$	+	+	−	+
كلوريد الفينيلين	$CH_2=C(Cl)-Cl$	+	+	−	−
ترافلورو ايثيلين	$CF_2=CF_2$	+	−	−	+
فينيل ايثر	$CH_2=CH-O-R$	−	−	+	+
ميثيل أكريلات	$CH_2=CHCOOCH_3$	+	+	−	+
اكريلونتريل	$CH_2=CH-CN$	+	+	−	+
الستزين	$CH_2=CH-C_6H_5$	+	+	+	+
+ يصلح − لايصلح					

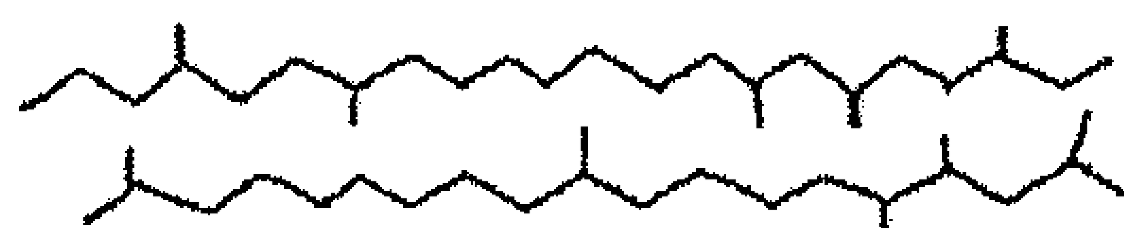
ثالثاً: تكوين البوليمرات المتشابكة فى الثلاثة أبعاد:

أ– **البوليمرات الطولية (الخطية):** تتكون البوليمرات التى تم ذكرها سابقاً نتيجة تفاعل المونوميرات التى تحمل مجموعتين فعالتين على طرفى جزيئاتهما، كما فى حالات بوليمرات التكثيف مثل البولى أستر والبولى أميد، وكذلك فى حالة مشتقات الفينيل التى تحمل رابطة مزدوجة. وتنمو البوليمرات الناتجة من هذة المونوميرات خطياً (أى فى بعد واحد فقط)، وفى بعض الأحوال تحدث بعض التفرعات الجانبية من السلسلة وتظل هذة البوليمرات ممتدة فى البعدين وليس فى الثلاثة أبعاد، وذلك

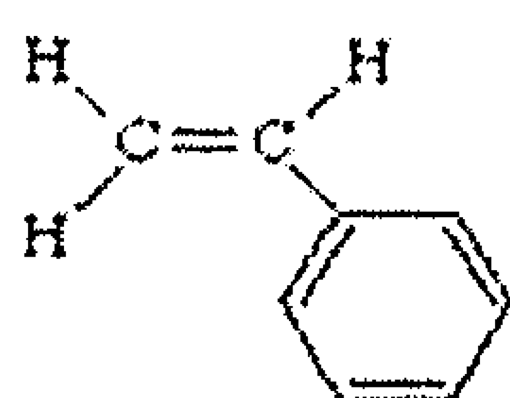
نظراً لعدم تشابك الفرعات من سلسلة مع تفرعات مجاورة بروابط تساهمية.



في بعد واحد

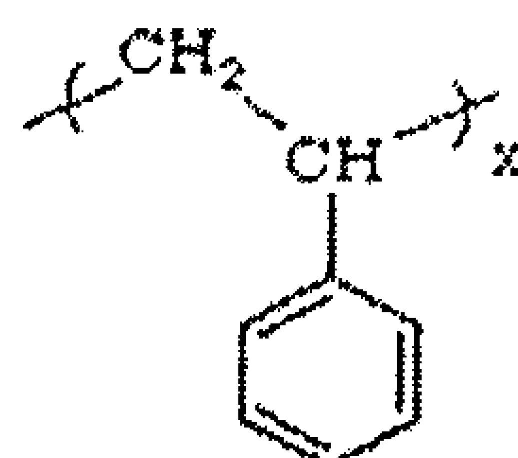


في بعدين

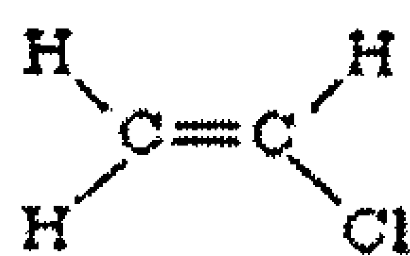


styrene



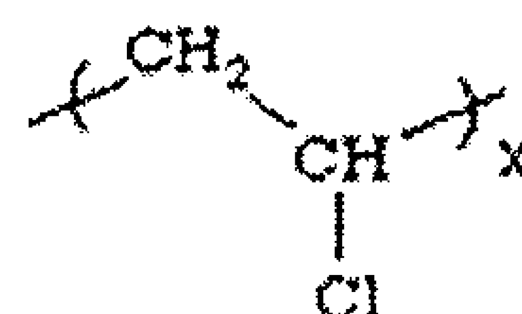


polystyrene (Styrofoam)

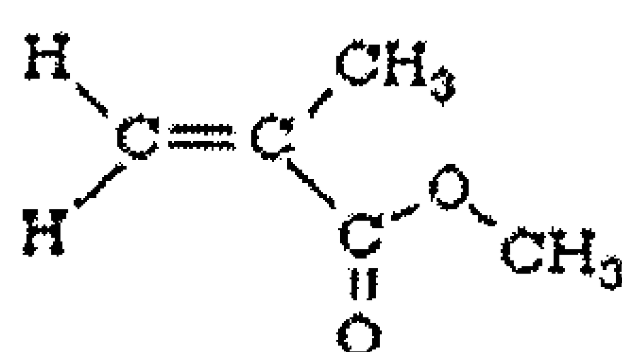


vinyl chloride



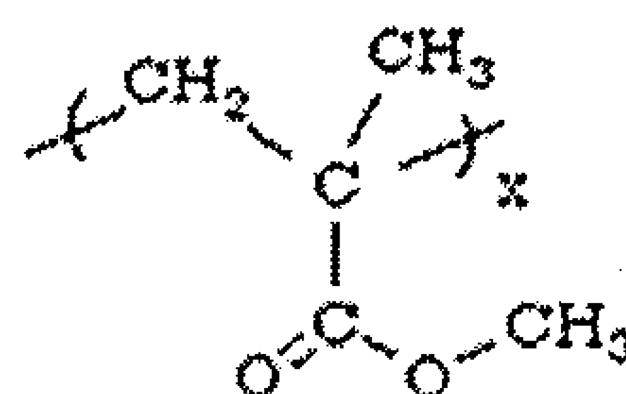


polyvinyl chloride (PVC)



methyl methacrylate (MMA)



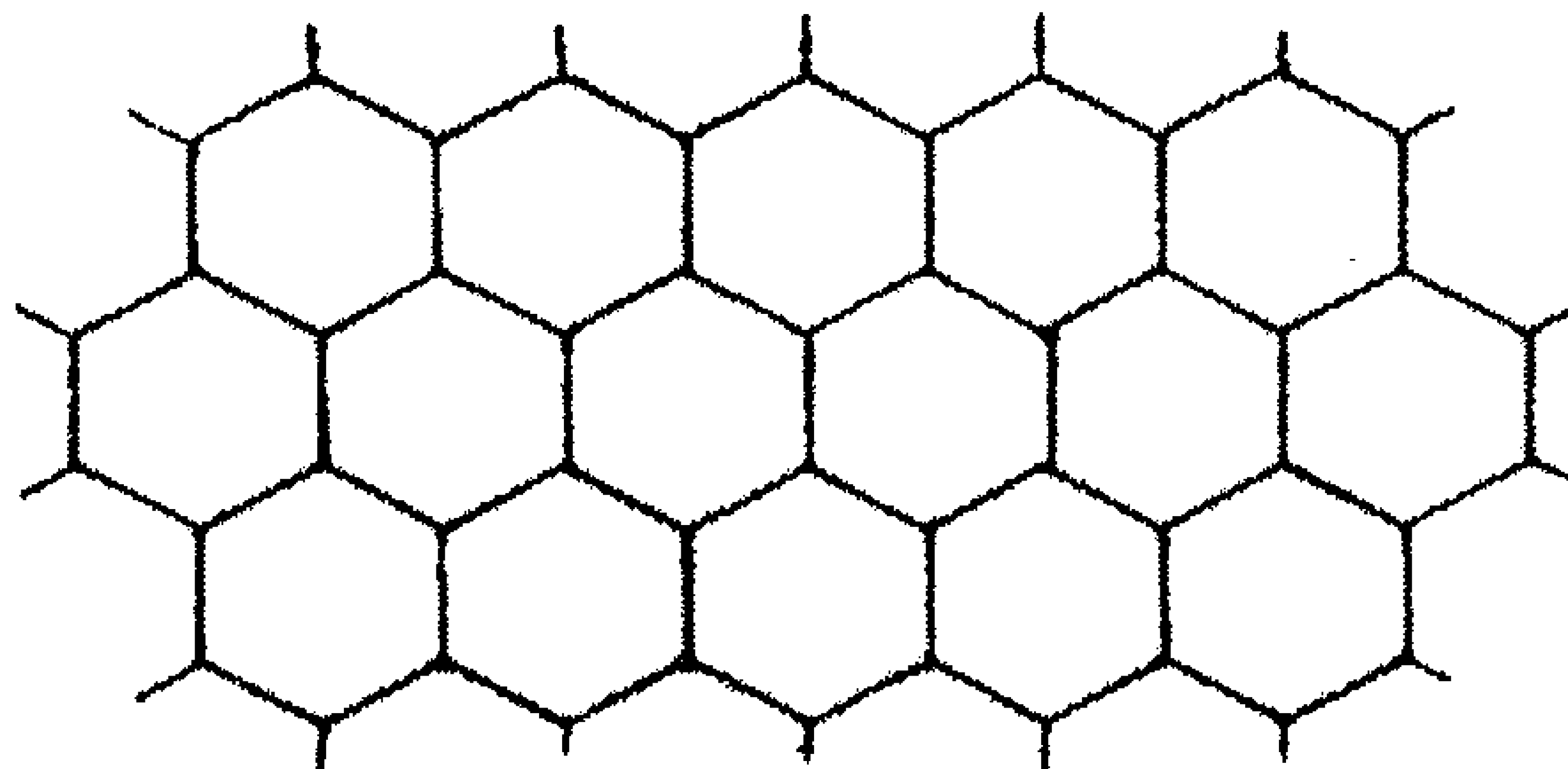


PMMA (Plexiglas, Lucite)

أمثلة لبوليمرات خطية بالأضافة

ونظراً لأمتداد البوليمر طولياً فقط فإن السلاسل المجاورة ترتبط مع بعضها بقوى الجذب الثانوية الطبيعية(وليس بروابط تساهمية)، ولذلك فعند تسخين هذة البوليمرات تتغلب الطاقة الحرارية على قوى الجذب الطبيعية الضعيفة عند درجة حرارة منخفضة لاتسبب إتلاف البوليمر، ولكن يحدث انزلاق لسلاسل البوليمر على بعضها نتيجة لفقد قوى الجذب، وبذلك يتم صهر وإسالة هذة البوليمرات الطولية (الخطية)، ولهذا السبب توصف هذة البوليمرات بأنها بوليمرات متلينة بالحرارة thermoplastic، وهى أساس كل البوليمرات التى تستخدم فى صناعات البلاستيك والألياف الصناعية مثل بوليمرات النايلون والبولى استر والبولى أيثيلين.

ب-البوليمرات التى يمتد تركيبها فى الثلاثة أبعاد: يتميز البوليمر الذى يدخل فى عملية البلمرة بأنة يحمل أكثر من مجموعتين فعالتين وهو مايطلق علية عديد التفاعلية multifunctional، ويعمل ذلك على جعل البوليمر الناتج ينمو ويتفرع فى الأبعاد الثلاثة، لأن التفرعات فى هذة الحالة تتشابك مع بعضها بروابط تساهمية وتكون مايعرف بالشكل التركيبى الشبكى فى الأبعاد الثلاثية، وهذة البوليمرات نظراً لتشابكها وتماسكها لاتسيل بالحرارة ولاتنصهر ويطلق عليها أسم البوليمرات المستقرة بالحرارة thermoset. ومن أمثلة البوليمرات التى تنمو فى الأبعاد الثلاثية: بوليمرات الفينول فورمالدهيد/ بوليمرات اليوريا فورمالدهيد/ بوليمرات الداى فينيل بنزين/بوليمرات المطاط المفلكن/ بوليمرات الجليسرين مع حامض الفيثاليك.



شبكه في الثلاثة ـ أبعاد

رابعاً: البلمرة المختلطة (المركبة) Copolymerization:

تعنى البلمرة المختلطة عملية بلمرة مونوميرين مختلفين أو أكثر بطريقة البلمرة بالأضافة، ويسمى البوليمر الناتج بالبوليمر المختلط (المركب) copolymer وذلك بالمقارنة بالبوليمر العادى.

أنواع البوليمرات المختلطة:

1 -البوليمرات المختلطة فى سلسلة مستقيمة بدون تفرعات: وبها الأنواع التالية:

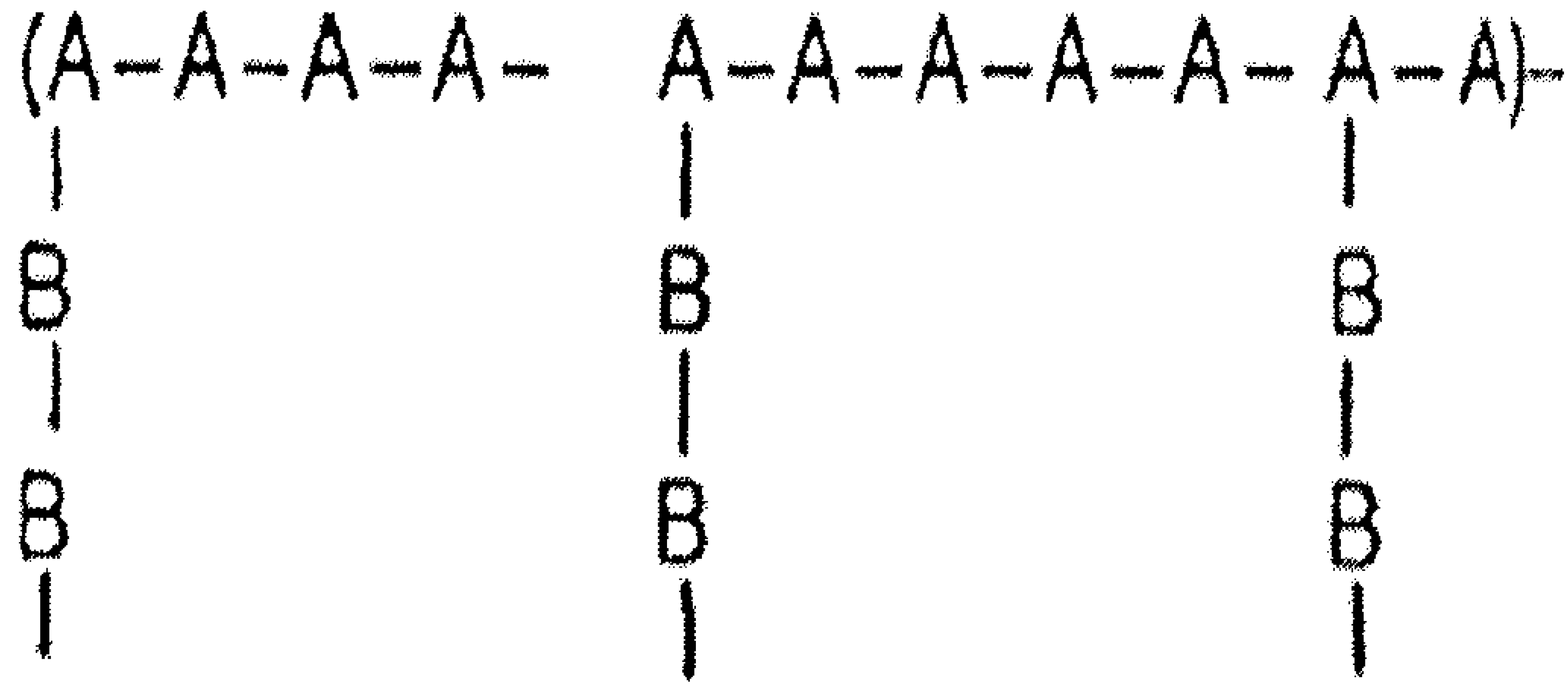
أ- **النوع الأول:** يترابط المونوميرين المختلفين(A، B) فى سلسلة طويلة بحيث يحدث تبادل المونوميران تبادلاً تاماً، ويسمى البوليمر المختلط Alternate

ويمكن تمثيلة كالأتى: -(A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B)-

ب- **النوع الثانى:** تتكون السلسلة من تبادل مجموعات من كل مونومير ويسمى البوليمر المختلط فى هذة الحالة، بالبوليمر المختلط ذو المجموعات المتبادلة (block copolymer)) ويمثل كالأتى: -(A-A-A-A-A-B-B-B-B-B)-

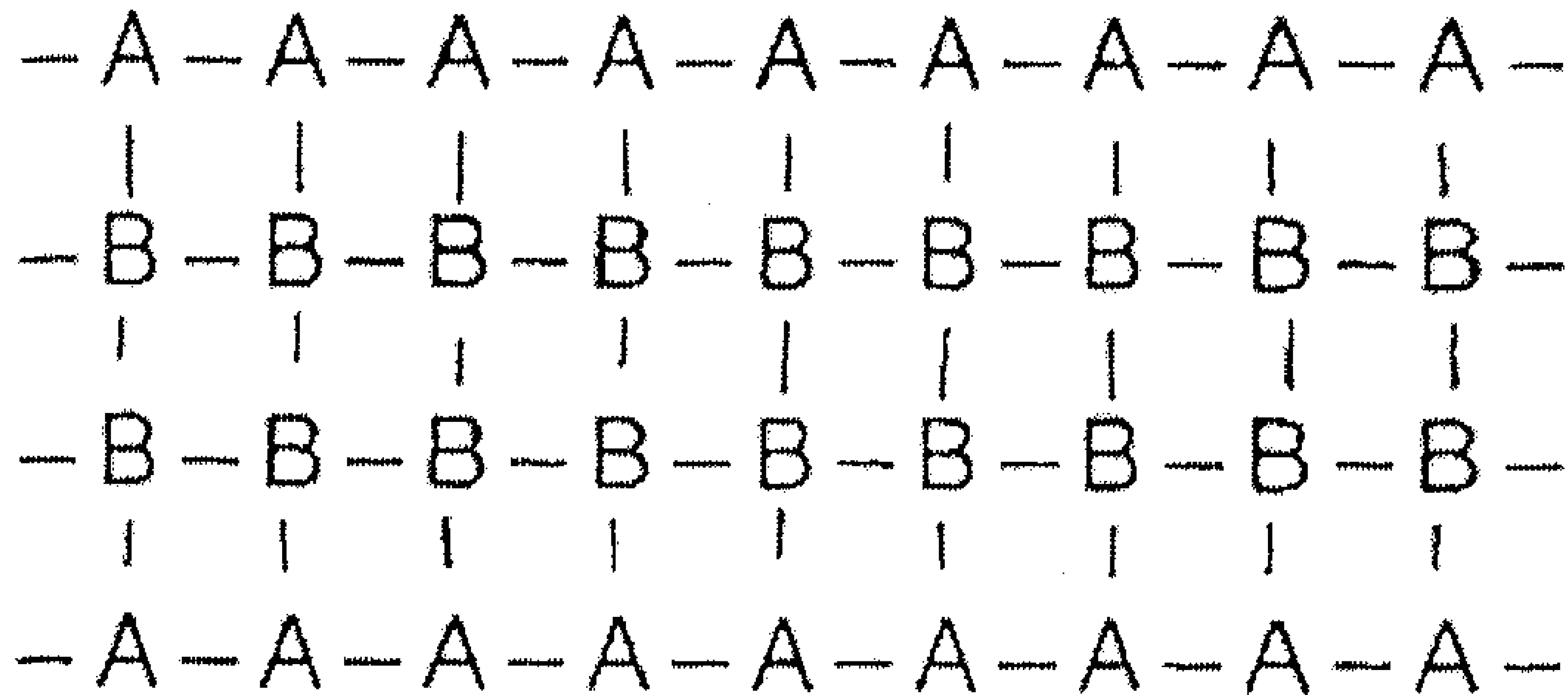
ج- **النوع الثالث:** تتكو ن السلسلة من تبادل المونوميرين بطريقة غير منظمة وعشوائية، ويسمى البوليمر المختلط باسم البوليمر المختلط العشوائى (ra-dom polymer)) ويمثل كالتالى: -(A-B-A-A-B-B-B-A)-

2 - البوليمرات المختلطة فى سلسلة متفرعة ثنائية الأبعاد: وهى البوليمرات المختلطة بأشتباك(تطعيم)، ونجد فى هذة البوليمرات المختلطة أن هناك سلسلة من وحدات أحد المونوميرين يشتبك بها عند نقاط معينة، سلاسل من وحدات المونومير الأخرن ويمكن تمثيلها كما يأتى:



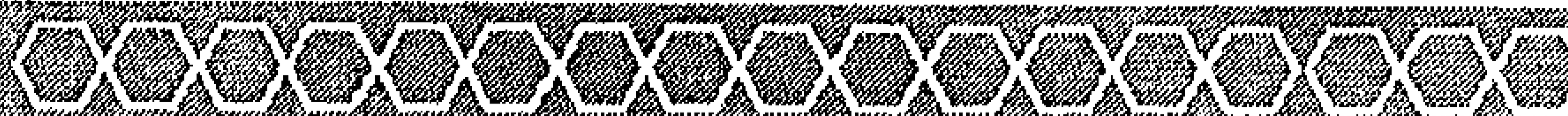
3 - البوليمرات المختلطة ثلاثية الأبعاد بشكل السلم: Ladder copolymer

تتكون هذة البوليمرات المختلطة من سلسلتين متوازيتين من أحد المونوميرين وتترابط هاتان السلسلتان عند اماكن معينة بسلاسل قصيرة من المونومير الأخر مكونة حلقات مثل حلقات السلم. ويمثل المخطط التالى بوليمر مختلط على صورة شبكة ثلاثية الأبعاد:

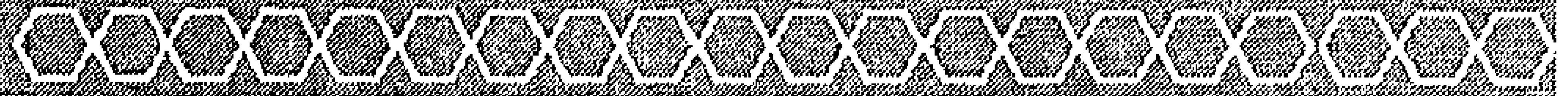


جدول رقم (15) أمثلة لبوليمرات متلينة بالحرارة:

اسم البوليمر	اسم المونومير الأول
بولى ايثيلين	$CH_2=CH_2$
بولى بروبيلين	$CH^2=CH-CH_3$
بولى ستيرين	$CH_2=CH-C_6H_5$ ستيرين
بولى كلوريد الفينيل	$CH_2=CH-CL$
بولى ميثيل أكريلات	ميثيل أكريلات $CH_2=CH-COOCH_3$
بولى ميثيل ميثا أكريلات	$CH_2=C(CH_3)-COOCH_3$ ميثيل ميثا أكريلات
بولى اكريلو نيتريل	$CH_2=CH-CN$
بولى تترافلوروايثيلين(تفلون)	$CF_2=CF_2$
بولى اسيتال (بولى فورمالدهيد)	$CH_2=O$
بولى هكساميثيلين	$H_2N(CH_2)_6NH_2$
بولى ايثيلين تير فيثالات	$HO(CH_2)_2OH$
بولى كابرا أميد(نايلون6)	CO—NH, $(CH_2)_5$ كابرولاكتام



بوليمر الأيبوكسي	O / \\ $CH_2-CH-CH_2\,C$ ايبى كلوهيدرين
بولى كربونات	$Cl-CO-Cl$ فوسجين
بولى سليكون	CH_3 | $Cl-Si-Cl$ | CH_3 داى ميثيل سيلان
بولى يوريثان	$O=C=N-R-N=C=O$ داى ايزوسيانات



الفصل السادس

البلمرة التكثيفية

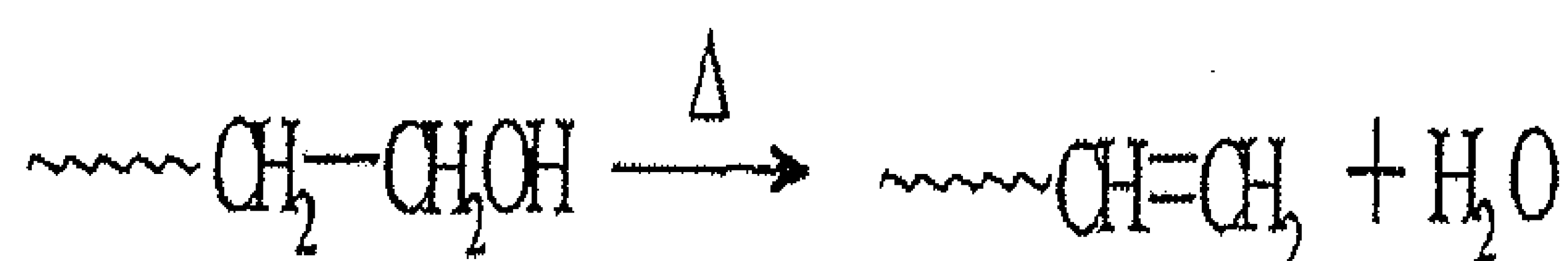
تنشأ بوليمرات التكثيف من بلمرة مونومير واحد أو أكثر، بشرط أن يحتوى كل مونومير على مجموعتين فعالتين فى حالة تحضير البوليمرات الخطية، وعلى أكثر من مجموعتين لتحضير البوليمرات المتشابكة. وفى حالة البلمرة التكثيفية ترتبط جزيئات المونومير مع بعضها لتكوين الداى مير، والتراى مير، والتترامير00 وهكذا.أى أن المونومير يختفى منذ المراحل الأولى من التفاعل مؤلفاً جزيئات مؤلفة من وحدات تركيبية متعددة، ثم ترتبط هذة الجزيئات الوسطية فيتضاعف طول السلسلة البوليمرية وذلك فى المراحل الأخيرة من التفاعل مكونة جزيئات بوليمرية عالية الوزن الجزيئى. وتمتاز هذة البوليمرات التكثيفية بشكل عام بوجود مجموعات رابطة بين الوحدات التركيبية. ويعتبر هذا الأختلاف جوهرى بين بوليمرات الأضافة والبوليمرات التكثيفية.

جدول رقم (16) المجموعات الرابطة لبعض البوليمرات.

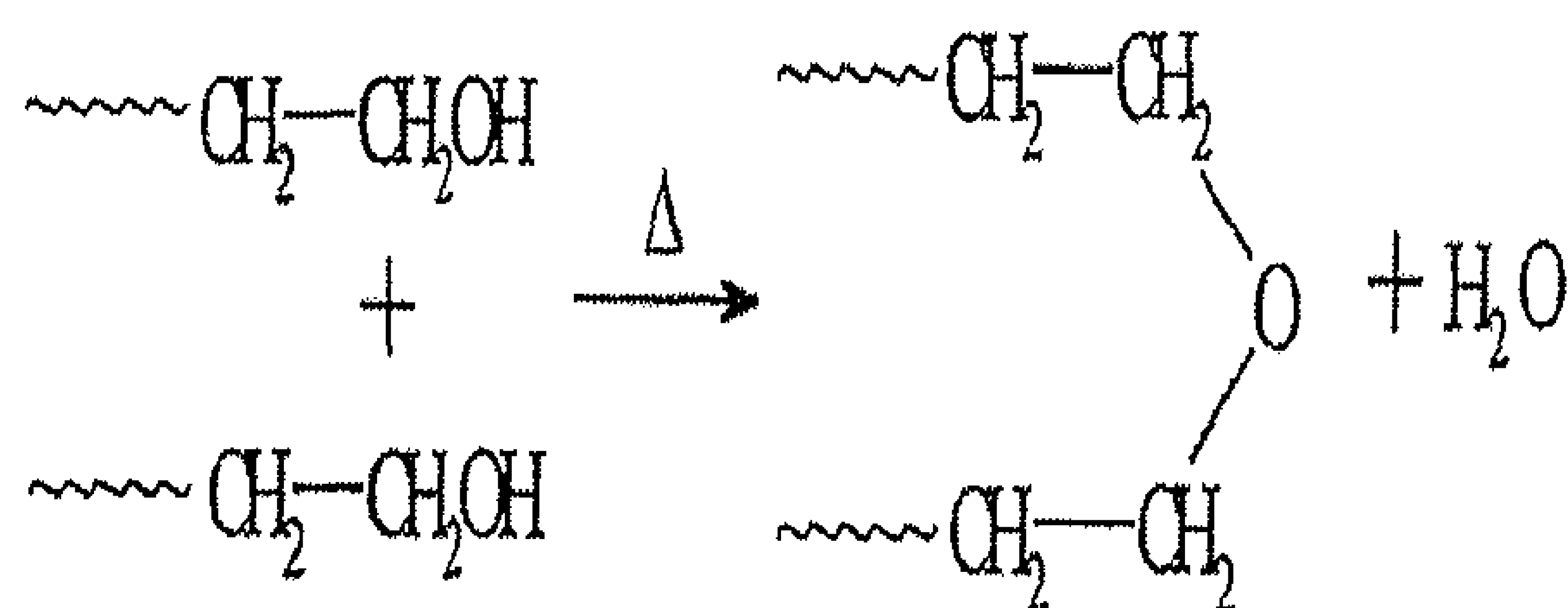
اسم البوليمر	التركيب الكيميائى للوحدة المتكررة	المجموعة الرابطة
بولى استر	$HO\!-\!\!(OC-R-CCOOR'-O)_n H$	$-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-O-$
بولى كربونات	$-\!\!(RO-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-O-)_n-$	$-O-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-O$
بولى اميد	$H(NR-\overset{H}{N}-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-R'-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-)_n\ OH$	$-\overset{H}{N}-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-$

المجموعة الرابطة	التركيب الكيميائى للوحدة المتكررة	اسم البوليمر
-o-	(R-O)n	بولى ايثير
$-O-\overset{H}{\underset{R}{C}}-O$	$-(O-\overset{H}{\underset{R}{C}}-O)_n$	بولى اسيتال
$-O-\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}-\overset{H}{N}-$	$H(OR-O\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}-NH-R'-)_n NCO$	بولى يوريثان
$-\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}-\overset{H}{N}-$	$(\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}-NH)_n$	بولى يوريا
-C-O-C-	$[C_6H_{10}O_4-O]_n$	سليولوز
- CH2-	(CH₂ – C₆H₂(OH)(CH₂~) – CH₂)n	راتنجات الفينول فورمالدهيد
-S-	(R-S)n	بولى كبريتيد
-Sl-o-	$HO(\overset{R}{\underset{R}{Si}}-O)_n H$	بولى سيكلوكسان
- N-CH2-	$(CH_2-\overset{-CH_2}{N}-\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}-\overset{CH_2-}{N}-CH_2)$	راتنجات اليوريا فورمالدهيد

ولقد وجد أن الحركية التى تتم بها البلمرة التكثيفية تختلف إلى حد كبير عن حركية البلمرة ذات النمو المتسلسل، ففى البلمرة ذات النمو المتسلسل تنشأ كل جزيئة بوليمرية من مركز فعال وبتفاعل متسلسل واحد فى وقت قصير جداً، وعندما ينتهى التفاعل المتسلسل فإن الجزيئة البوليمرية لاتعانى أى تفاعلات أخرى عدا تفاعلات انتقال السلسلة النامية. وعلى ذلك، ففى البلمرة ذات النمو المتسلسل لايحدث أى تغير فى الوزن الجزيئى بعد أن يتكون البوليمر، بينما فى البلمرة التكثيفية نجد أن جزيئة البوليمر تتكون من تفاعلات منفصلة، وتحدث معظم التفاعلات فى المراحل الأخيرة فقط بين جزيئات البوليمر المتوسطة الوزن، وبذلك فإن الوزن الجزيئى فى هذا النوع من البلمرة يزداد كلما استمرت عملية البلمرة (أى كلما زاد زمن البلمرة). وعند تحضير البولى استرات يخرج جزء من مجموعات الهيدروكسيل الموجودة فى الكحول فى صورة ماء، كما هو موضح بالمعادلة التالية:



$$\sim\sim CH_2-CH_2OH \xrightarrow{\Delta} \sim\sim CH=CH_2 + H_2O$$



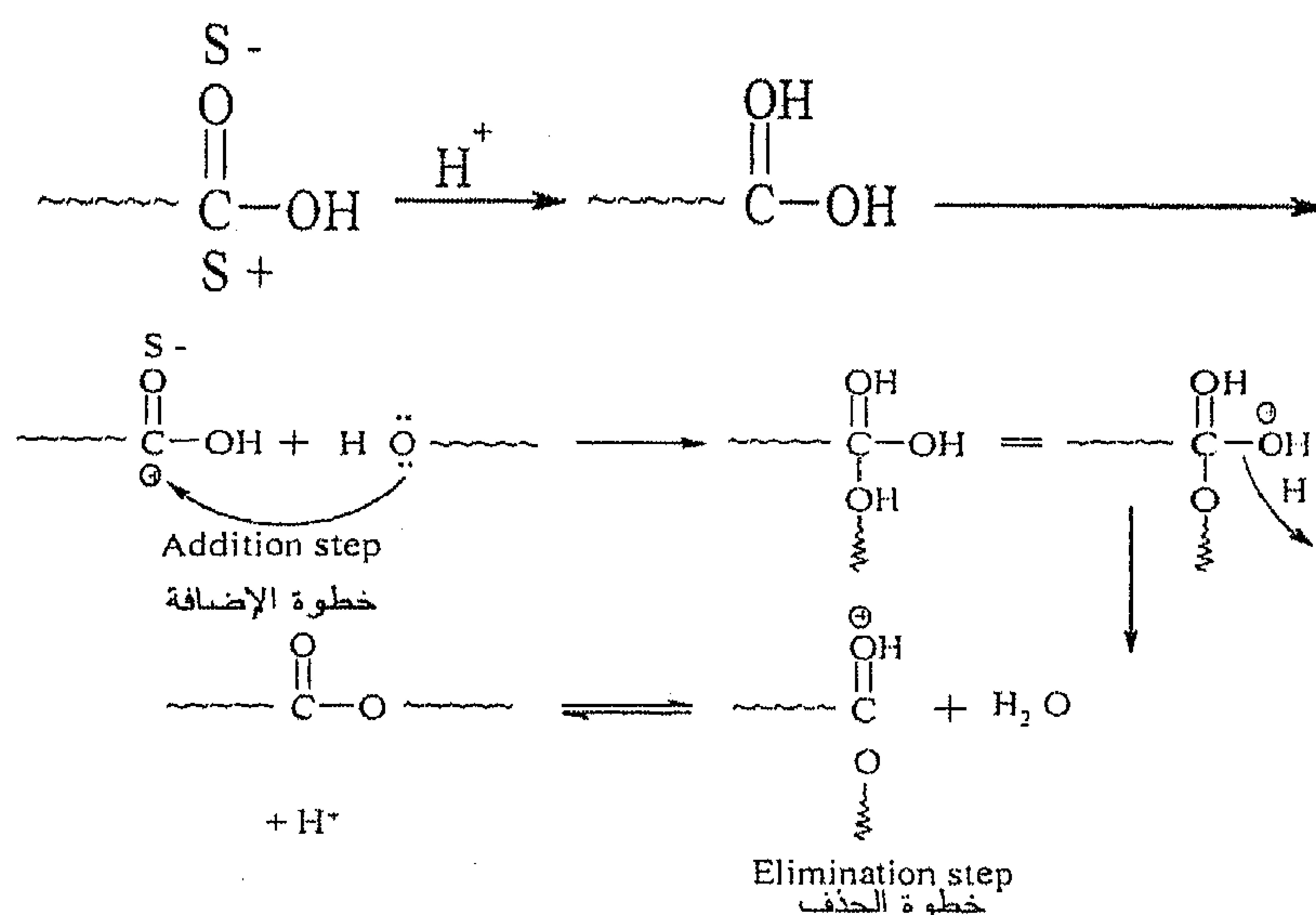
$$2\ \sim\sim CH_2-CH_2OH \xrightarrow{\Delta} \sim\sim CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2\sim\sim + H_2O$$

تصنيف تفاعلات البلمرة التكثيفية

Classification of Condensation Polymerization Reactions

التفاعلات التى تحتوى ميكانيكية الأضافة إلى الكربونيل ثم الحذف:

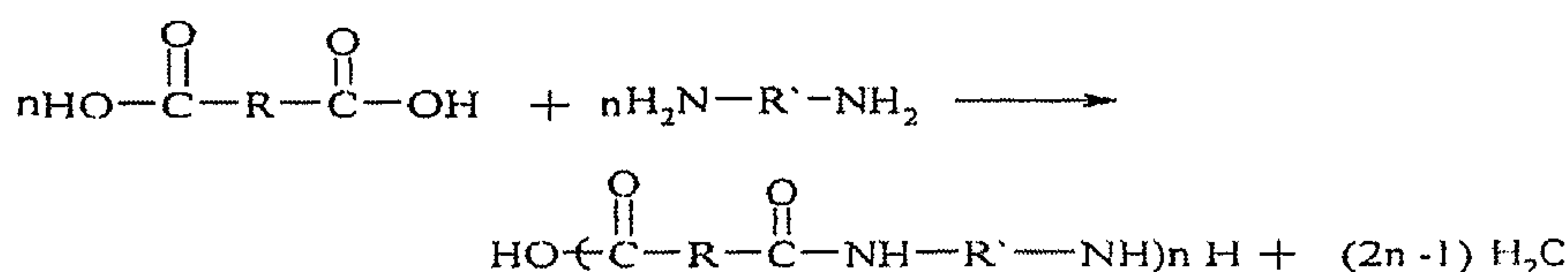
يتضمن التفاعل خطوتين أساسيتين هما خطوة الأضافة إلى الرابطة المزدوجة لمجموعة الكربونيل فى الأحماض الكربوكسيلية أو مشتقاتها لتكوين مركب وسطى غير مستقر، وتلى ذلك خطوة الحذف حيث يتجزأ المركب الوسطى ويفقد جزيئات صغيرة تعتبر نواتج ثانوية كما يلى:



ويشمل هذا الصنف عدداً كبيراً من التفاعلات أهمها مايلى:

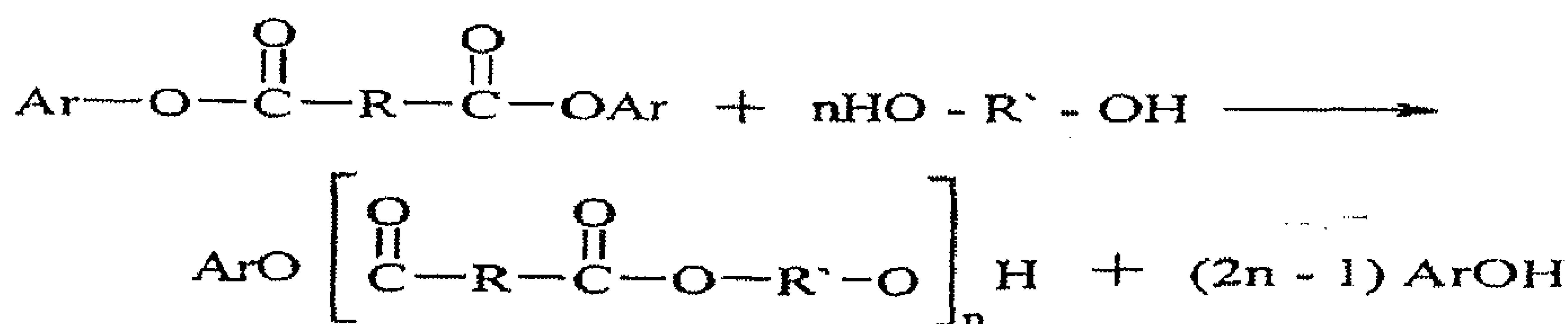
أولاً: تفاعلات الأحماض الكربوكسيلية الثنائية القاعدة مع المركبات الثنائية الأمين لتكوين البولى أميدات:

يمكن إسراع هذة التفاعلات بإستعمال بعض العوامل المساعدة مثل الأحماض القوية أو أملاحها. ويتم التفاعل بتسخين المواد المتفاعلة حيث يتكون الماء كناتج ثانوى ويزال من وسط التفاعل تحت ضغط مخلخل.



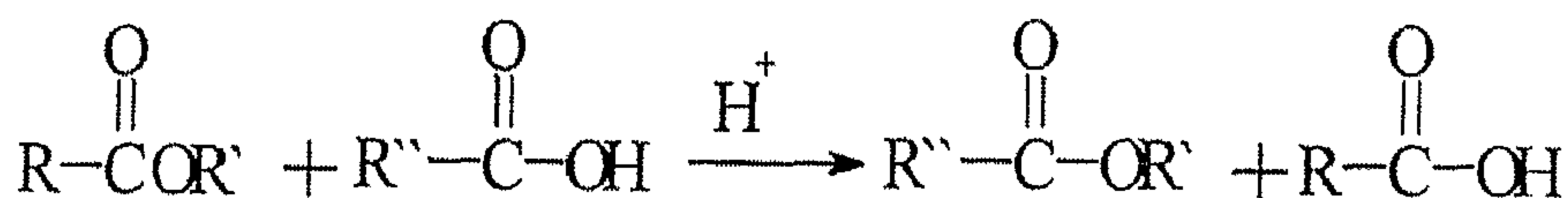
ثانياً: تبادل أو أنتقال الأستر:

يتم هذا التفاعل عادة فى وجود عامل مساعد حامضى أو قاعدى، ومن القواعد المستخدمة كعوامل مساعدة: PbO، $Mg(OR)_2$، $R-ONa$، بورات الخارصين $Zn(BO_3)_2$ وغيرها من المركبات. ويسمى هذا التفاعل أحياناً بالتحلل الكحولى (Alcoholysis) أى تفاعل الكحول (يفضل الأليفاتى) مع الأستر(ذو جزء كحولى أروماتى)، ويتم هذا النوع من التفاعل كما يلى:



ثالثاً: تبادل مجموعة الأسيل فى الأسترات:

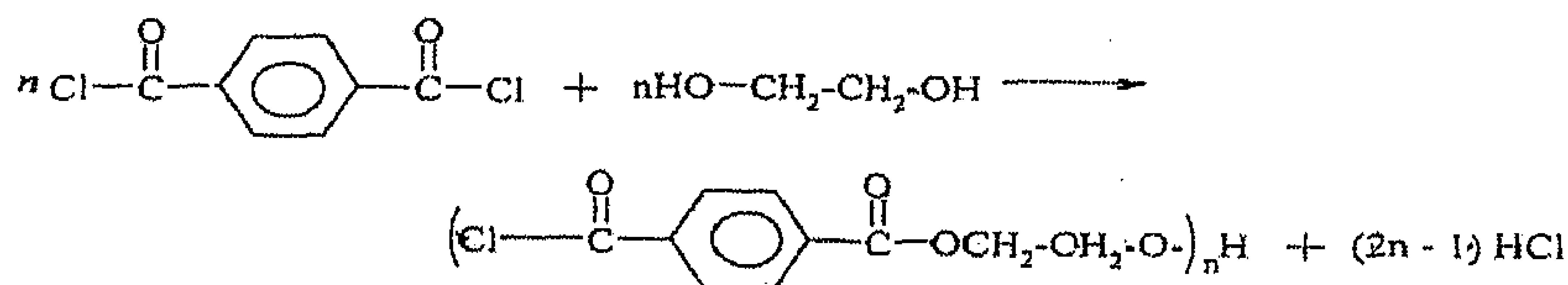
يتم هذا التفاعل عادة بين استر وحامض كربوكسيلى فى وجود عامل مساعد حامضى حيث يحدث تبادل بين مجموعة الأسيل(R-CO) العائد للأستر والحامض كما يلى:



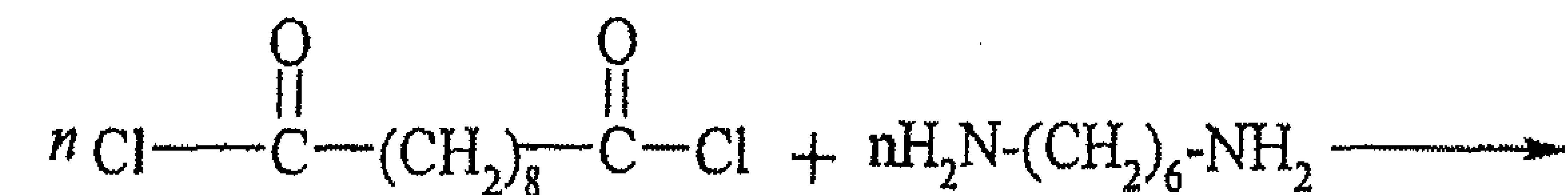
رابعاً: تفاعل الكلوريدات الحامضية والأحماض اللامائية:

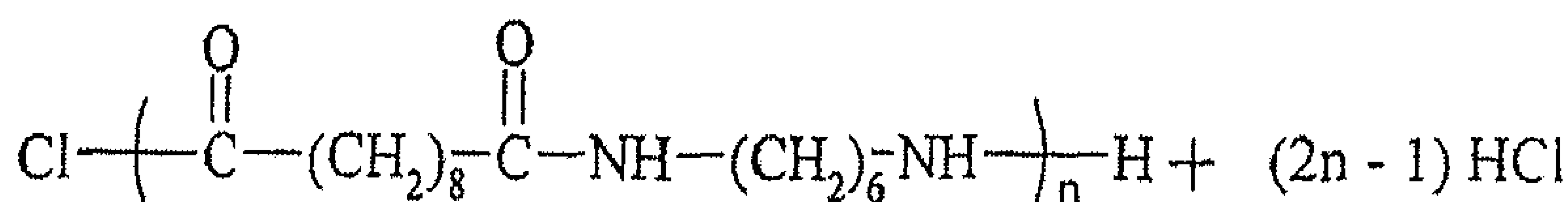
Reactions of Acid Chlorides and Anhydrides

تمتاز كلوريدات الأحماض، والأحماض اللامائية، بفعاليتها الشديدة للتفاعل مع الجليكولات أو المركبات الثنائية الأمين لتكوين البولى استرات أو البولى أميدات على التوالى كما فى المعادلات التالية:



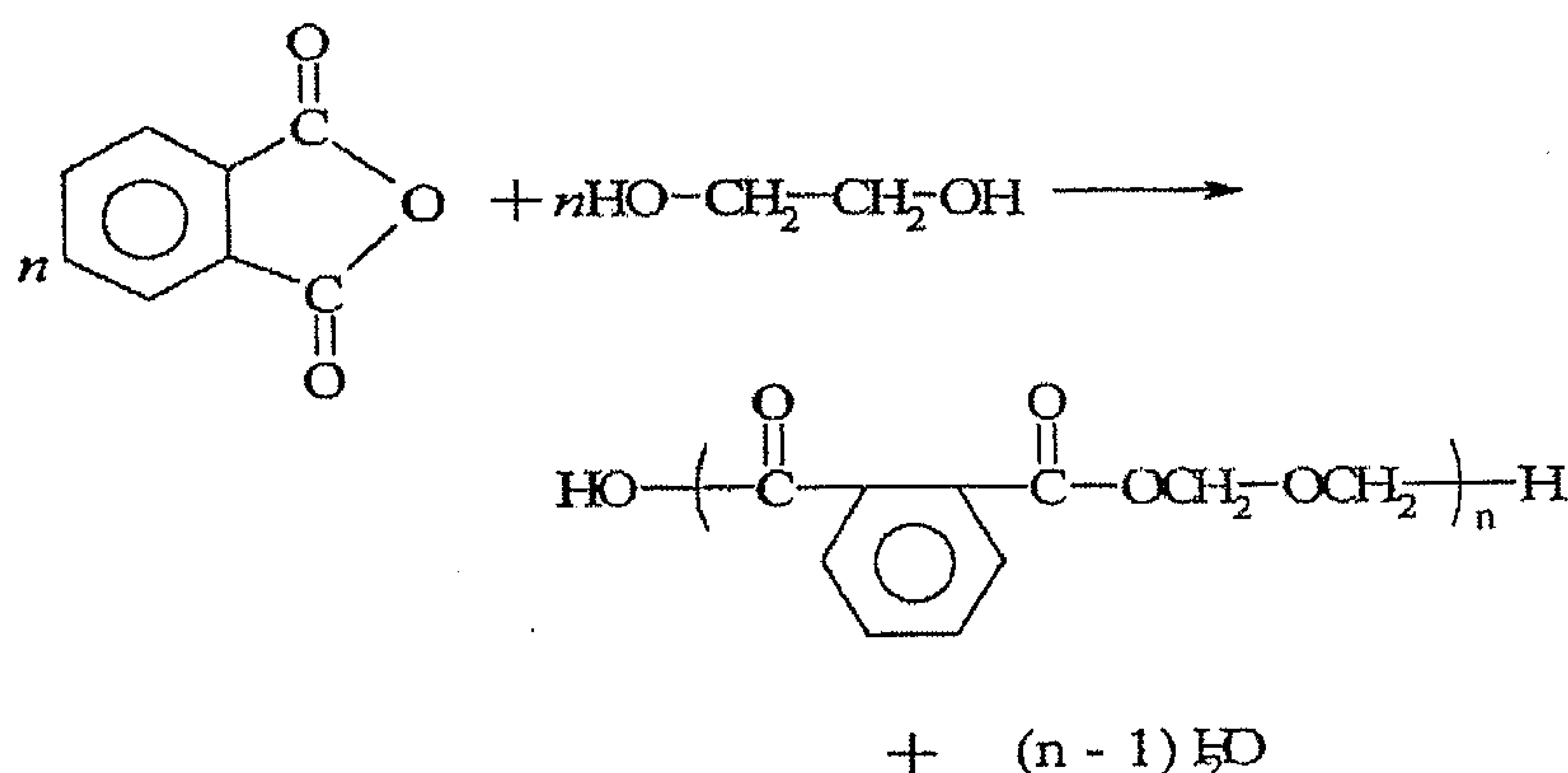
بولي (تيرفثالات الاثيلين)





نايلون 106

وتستعمل تفاعلات الأحماض مع الجليكولات بكثرة بغرض انتاج الراتنجات الألكيدية ، ومن أهم هذة التفاعلات هو تفاعل حامض الفيثاليك اللامائى مع جلايكول الأيثيلين كما هو موضح كالتالى:



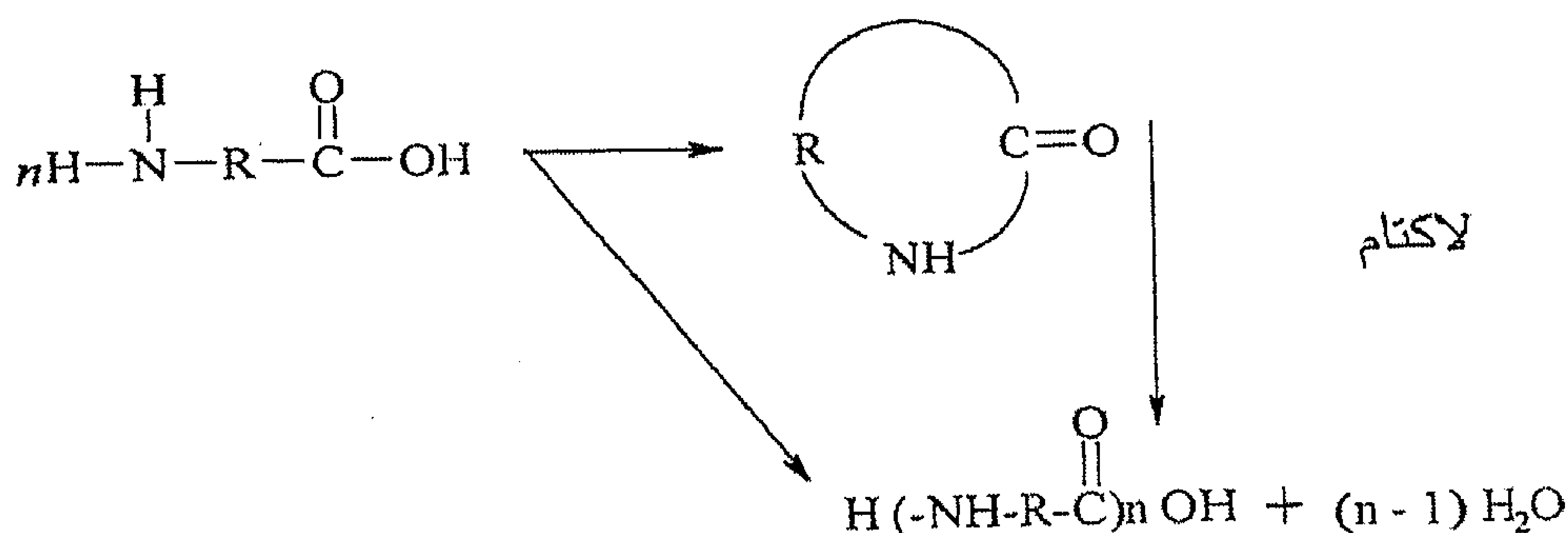
$+ \quad (n - 1)\, H_2O$

تفاعلات البلمرة التكثيفية

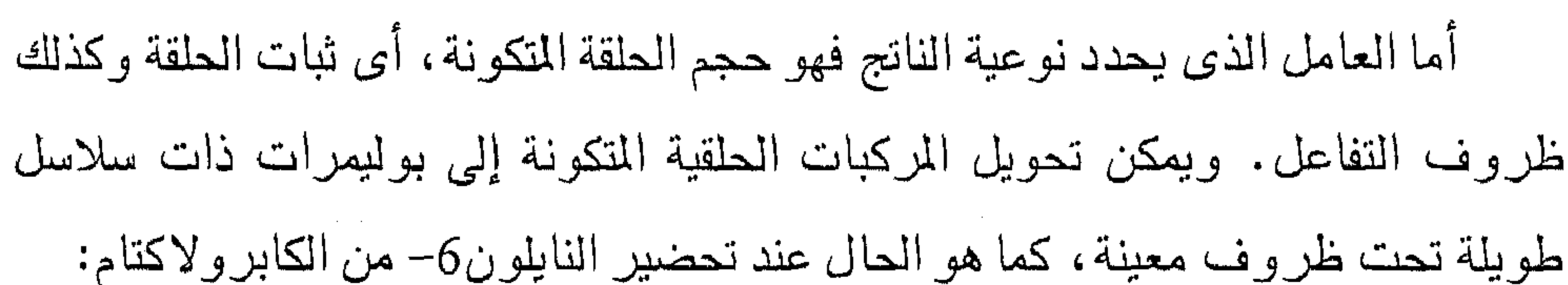
أ- تفاعلات البلمرة المتضمنة تكوين مركبات حلقية إضافية إلى السلاسل المفتوحة:

من الأمثلة على ذلك مونوميرات الأحماض الأمينية، وأحماض الهيدروكسى الكربوكسيلية والتى فى أمكانها أن تكون السلاسل البوليمرية أو مشتقات اللاكتام lactam واللاكتون الحلقية على التوالى ، كما هو موضح فى التفاعلين الأتيين:

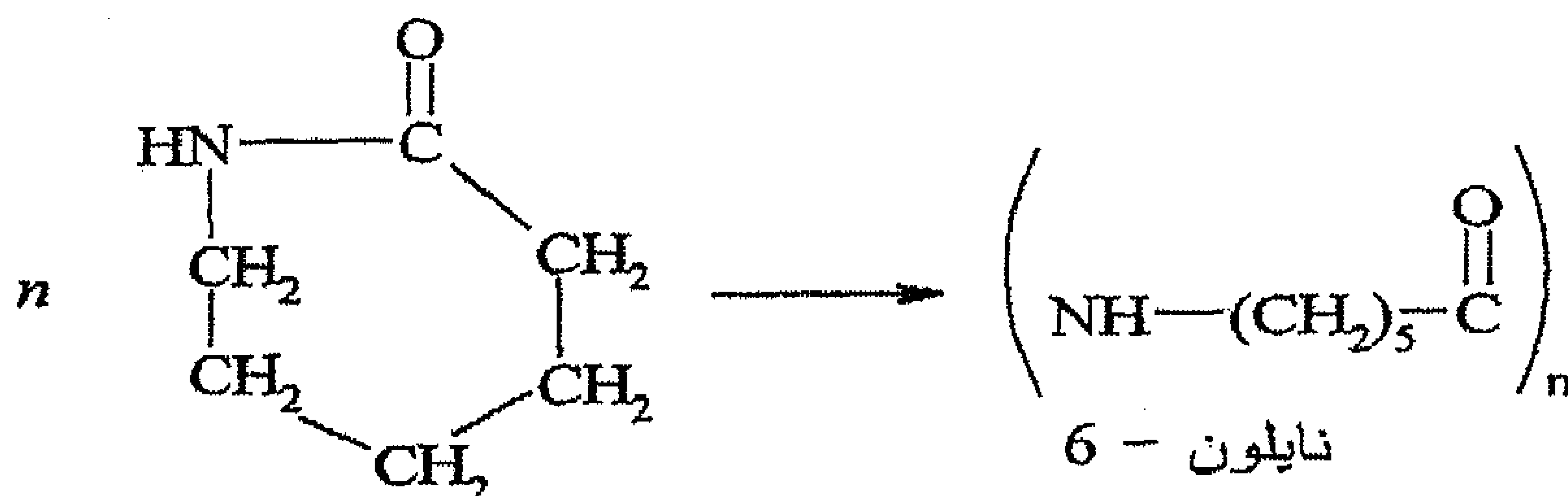
Reactions Involving the Formation of Cyclic Compounds Versus Polymeric Chains :



$$nHO-R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH \longrightarrow \text{(R, C=O, O ring)} \xrightarrow{\text{لاكتون}} H(-O-R-\overset{\overset{O}{\|}}{C})_n OH + (n-1)H_2O$$

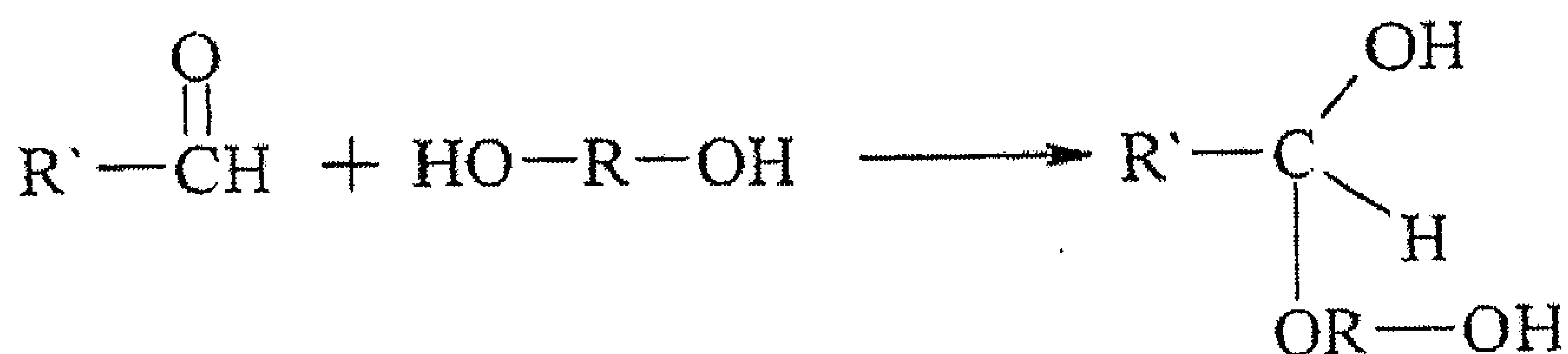


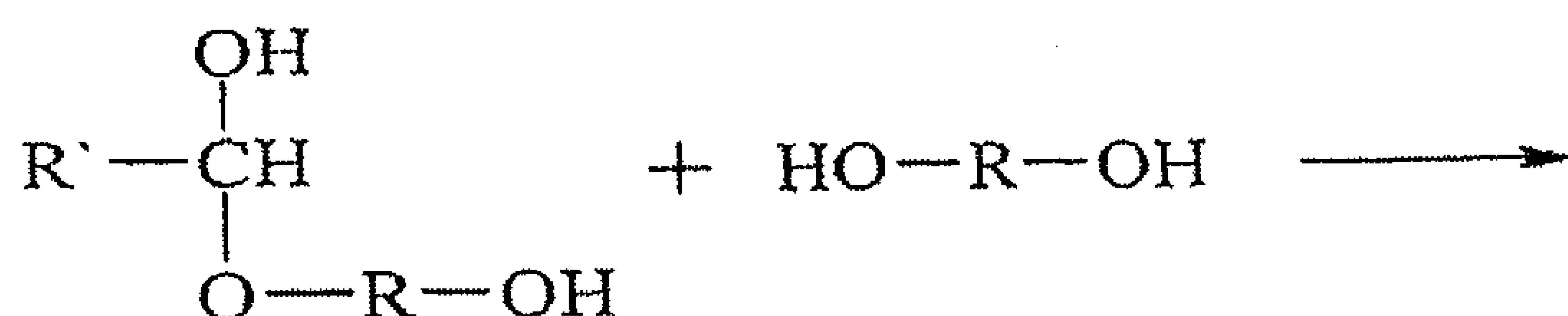
أما العامل الذى يحدد نوعية الناتج فهو حجم الحلقة المتكونة، أى ثبات الحلقة وكذلك ظروف التفاعل. ويمكن تحويل المركبات الحلقية المتكونة إلى بوليمرات ذات سلاسل طويلة تحت ظروف معينة، كما هو الحال عند تحضير النايلون6- من الكابرولاكتام:

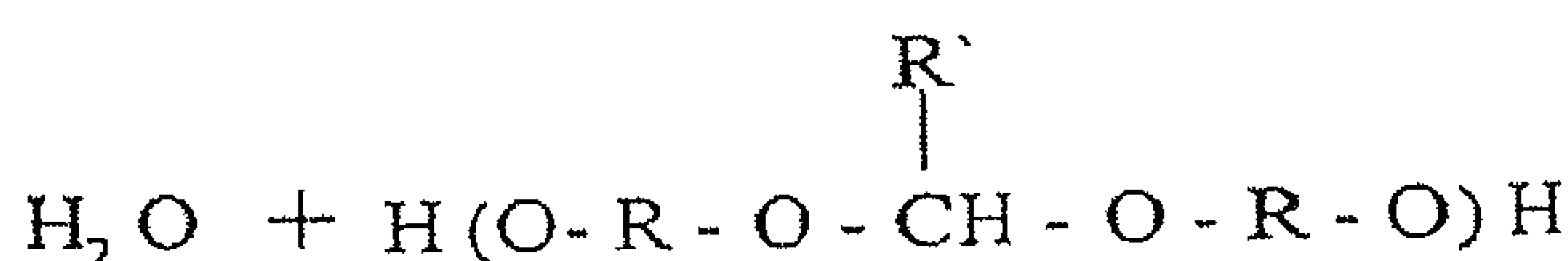


2 - تفاعلات مجموعة الكربونيل المتضمنة على الأضافة ثم التعويض:

أهم تفاعلات هذا الصنف من البلمرة هى تفاعلات الألدهيدات مع الكحولات، وهى تتم فى خطوتين هما خطوة الأضافة إلى الرابطة المزدوجة فى مجموعة الكربونيل، ثم تتبعها خطوة التعويض(الأستبدال). ويستخدم هذا النوع من التفاعل لتحضير بعض البوليمرات مثل البولى اسيتالات، وراتنجات الميلامين – فورمالدهيد، وراتنجات الفينول – فورمالدهيد، وراتنجات اليوريا – فورمالدهيد. ويمكن توضيح خطوتى الأضافة والأستبدال فى المعادلات التالية لتحضير البولى اسيتال:





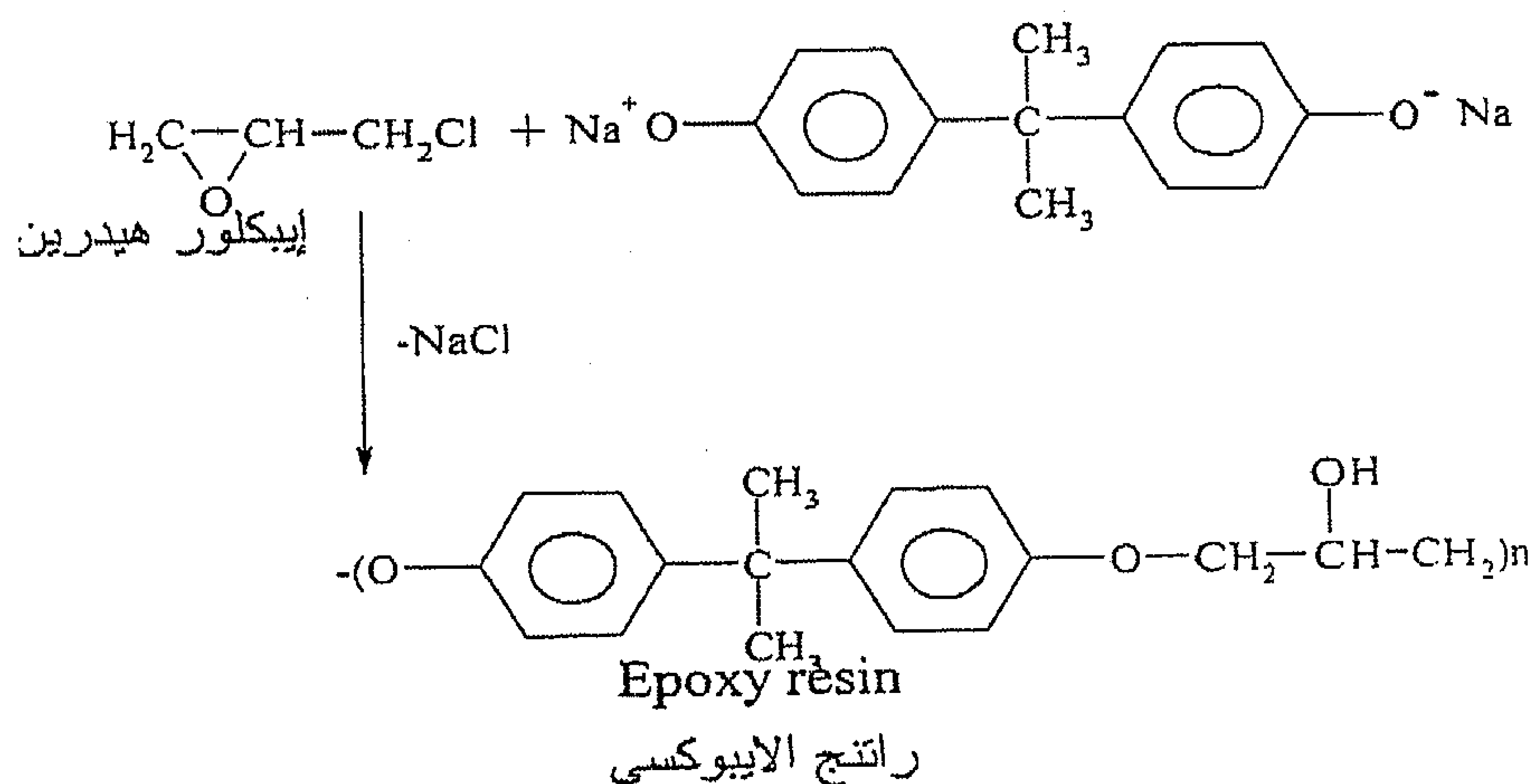


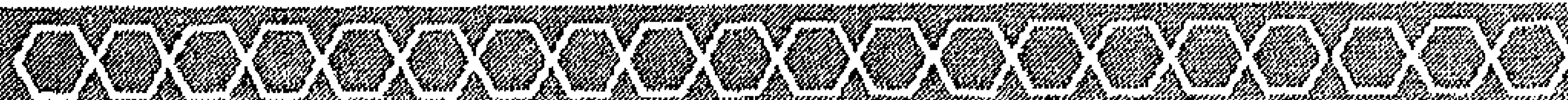
Poly acetal بولي اسيتال

3 - تفاعلات الأستبدال النيوكليوفيلية :

Nucleophilic Substitution Reactions

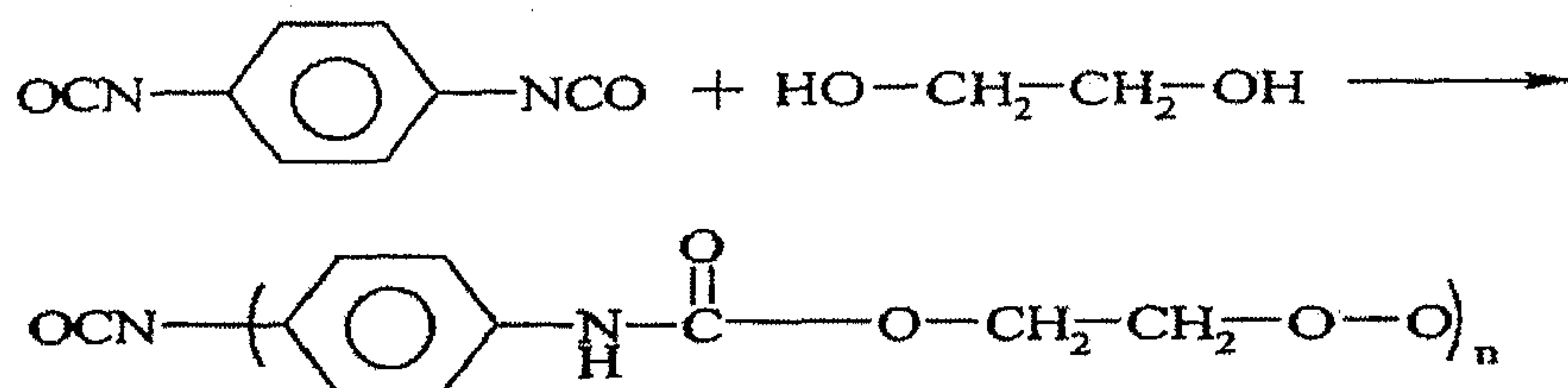
تستعمل هذة التفاعلات فى تحضير عدد من البوليمرات أهمها راتنجات الأيبوكسى حيث تحضر من الأيبوكسيدات فى وجود عوامل مساعدة نيوكليوفيلية كقواعد لويس:





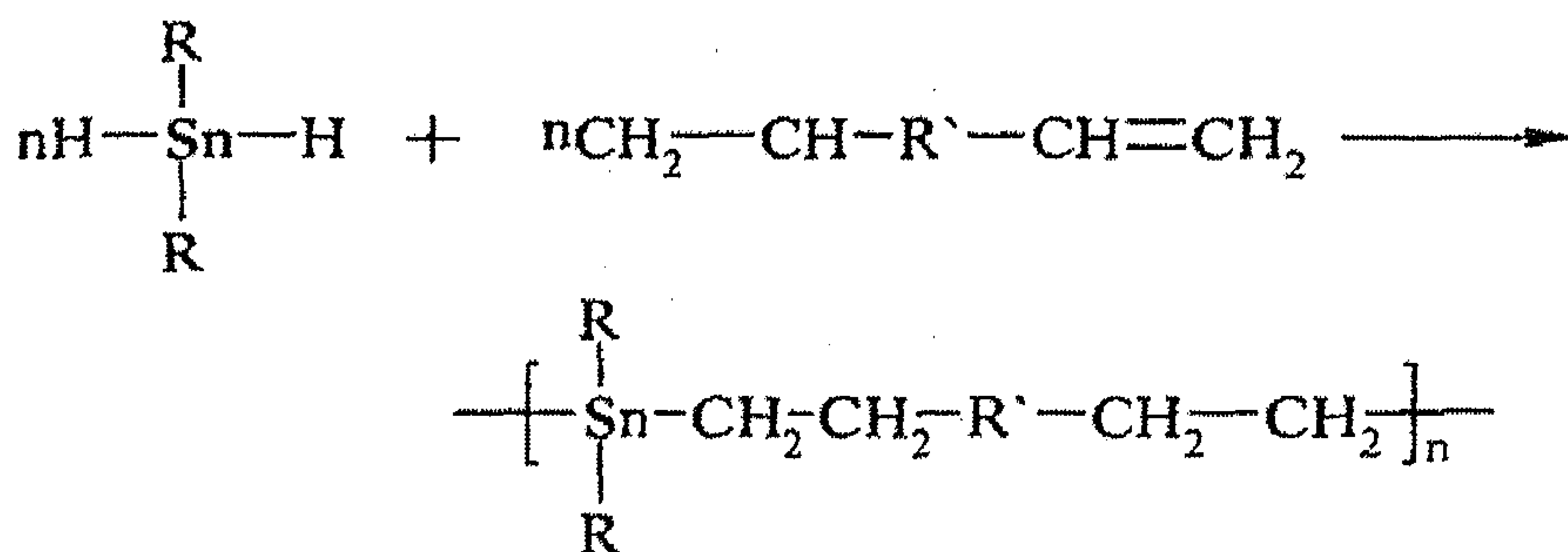
4 - تفاعلات الأضافة إلى الرابطة المزدوجة:

توجد بعض تفاعلات الأضافة غلى الرابطة المزدوجة يمكن بواسطتها تحضير بوليمرات تكثيفية، وأهم أصناف هذة البوليمرات هى البولى يوريثانات، وهى تتميز بوجود مجموعة رابطة يوريثانية بين الوحدات التركيبية. ويحضر هذا البوليمر من تفاعل ثنائى أيزوسيانات مع مركبات ثنائية الهيدروكسيل، كما فى التفاعل التالى:



بولي يوريثان poly(urethane)

ويوجد عدد كبير من البوليمرات التى يمكن تحضيرها بواسطة هذة التفاعلات منها بولى يوريا وبولى ثايوكابامات وبولى يوريلين وبولى أوكسيد الأيماين، والبوليمرات التى تعتمد على تفاعل ديلز -الدرن وبعض البوليمرات العضوية الفلزية، ومثال ذلك البوليمرات الناتجة من إضافة هيدريدات الفلزات العضوية إلى الرابطة المزدوجة:

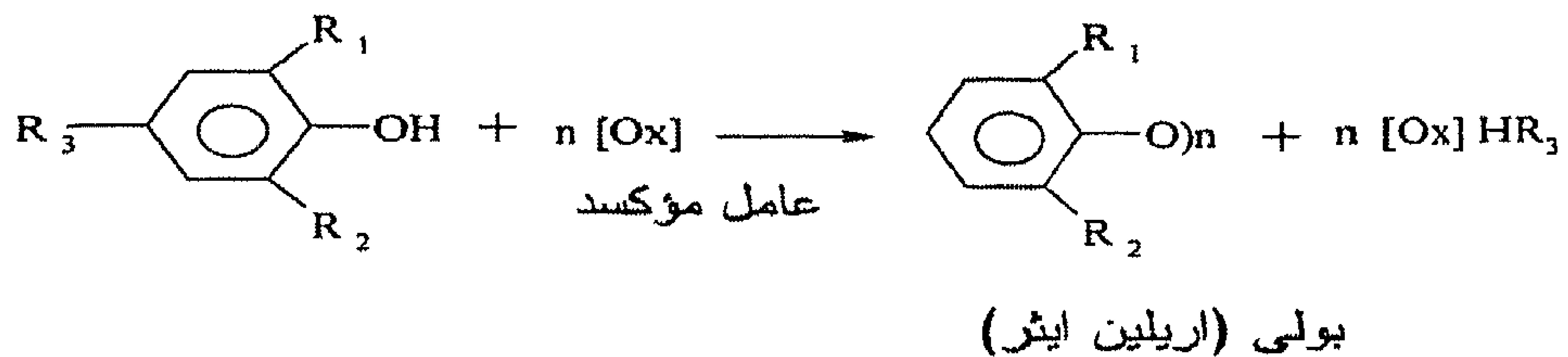


5 - التفاعلات المتضمنة على ميكانيكية ازدواج الجذور الحرة:

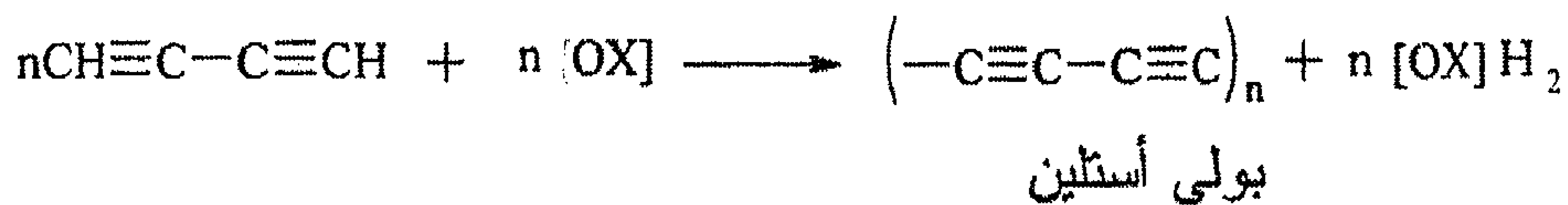
Reactions Involving Free Radical Coupling Mechanism

تستخدم تفاعلات أزدواج الجذور الحرة فى تحضير عدد من البوليمرات التكثيفية ومن أهمها بولى اريلين ايثير والبوليمرات المحتوية على وحدات استيلينية فى تركيبها

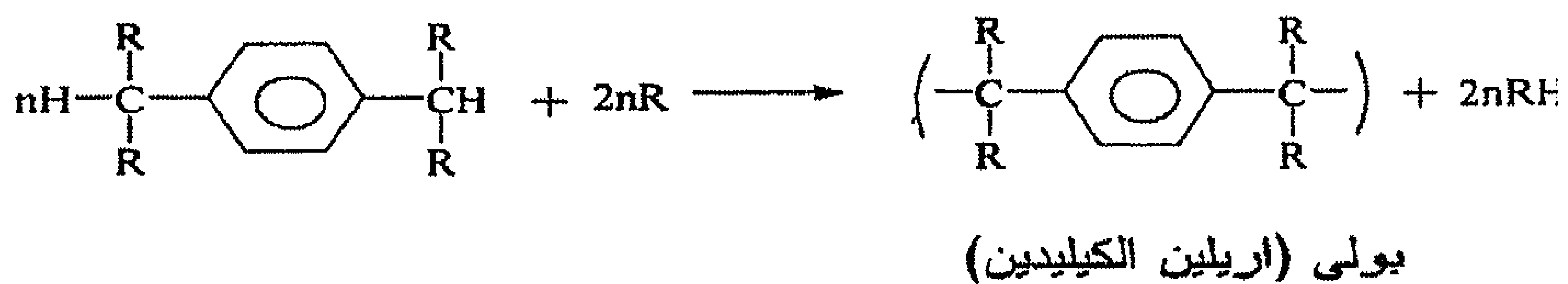
وبولى اريلين الكيلدين وغيرها، وتبين التفاعلات التالية نماذج لهذة الأصناف الثلاثة من البوليمرات:



بولى (اريلين ايثر)



بولى أستلين

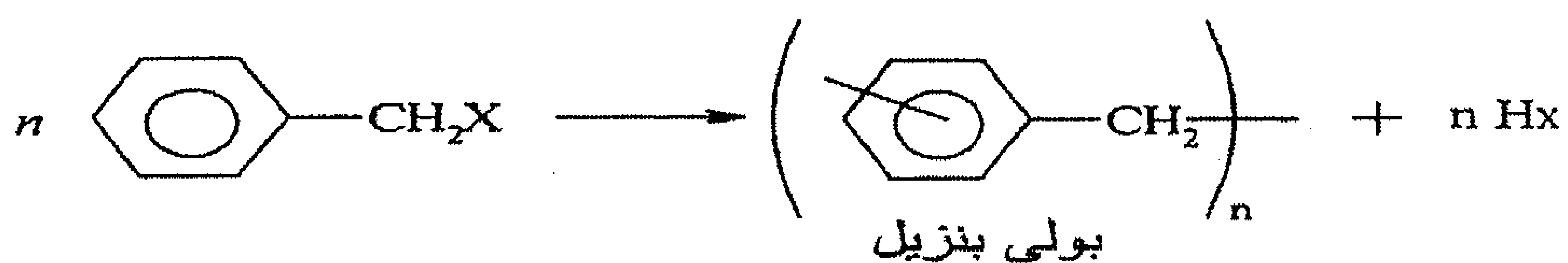


بولى (اريلين الكيليدين)

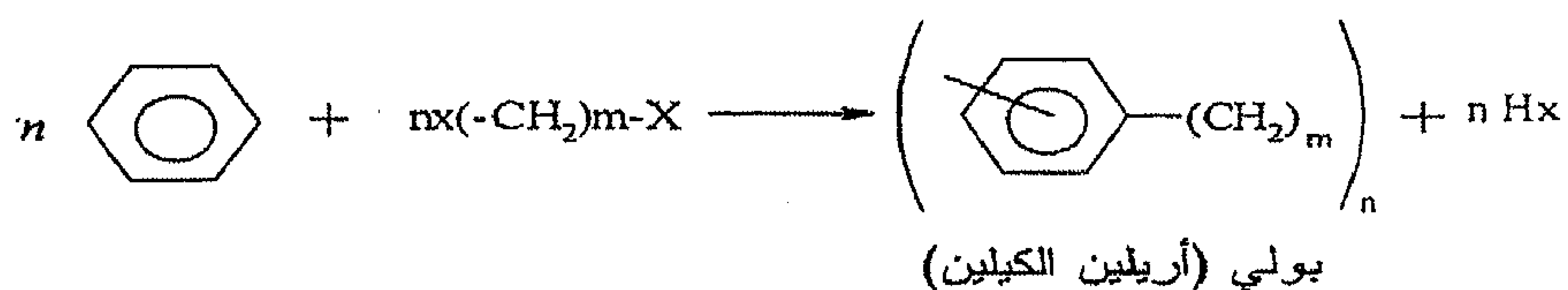
6 - **تفاعلات الأستبدال الألكتروفيلية للمركبات الأروماتية:**

Aromatic Electrophilic-Substitution Reactions

تحضر هذة البوليمرات التكثفية بإستخدام عوامل مساعدة من النوع المستخدم فى تفاعلات فريدل - كرافت. وأهم هذة البوليمرات هى البولى بنزيل، والبولى اريلين الكيلين، والبولى بارافينيلين، كما فى التفاعلات التالية:



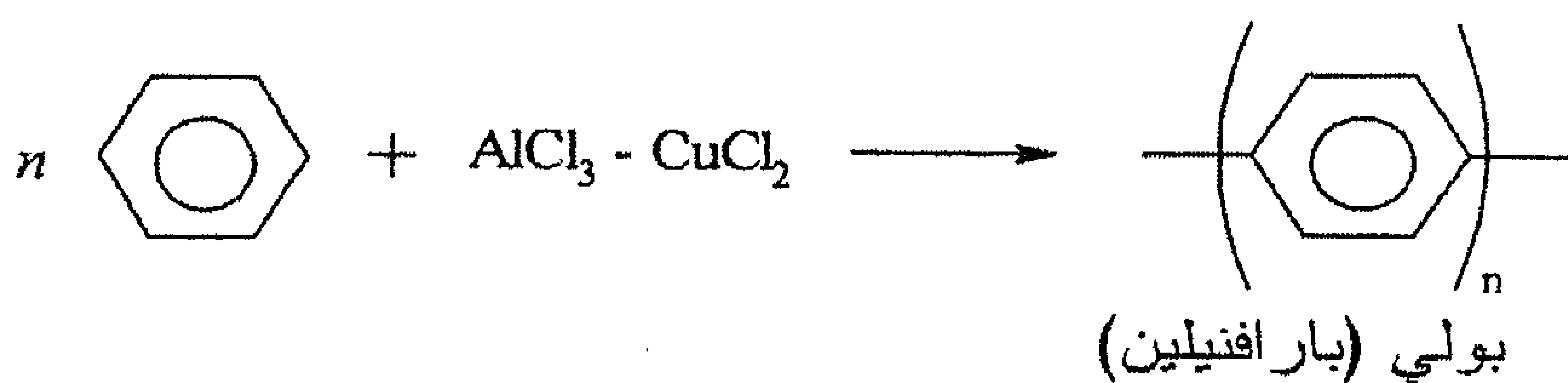
بولى بنزيل



بولي (أريلين الكيلين)







بولي (بارافنيلين)

حركية البلمرة التكثيفية:

Kinetic of Condensation Polymerization

من الملاحظ فى البلمرة التكثيفية أن المونومير يختفى منذ المراحل الأولى من التفاعل، فعندما تصل جزيئات البوليمر إلى عشر وحدات بنائية متكررة لاتتعدى نسبة المونومير فى مزيج التفاعل 1 %، ومن ناحية أخرى نجد فى البلمرة التكثيفية إمكانية حدوث التفاعل بين أية جزيئتين فى مزيج التفاعل، وبالتالى فإن سرعة تفاعل البلمرة التكثيفية تتمثل بمجموعة سرعات التفاعلات المختلفة التى تحدث بين الجزيئات المتباينة الحجوم، ولقد اثبتت التجارب المعملية الحقائق التالية:

1 – فعالية المجموعتين الدالتين فى جزيئات المونوميرات متكافئة فى فعالية البلمرة إذا كانتا مفصولتين عن بعضهما بأكثر من ذراتى كربون.

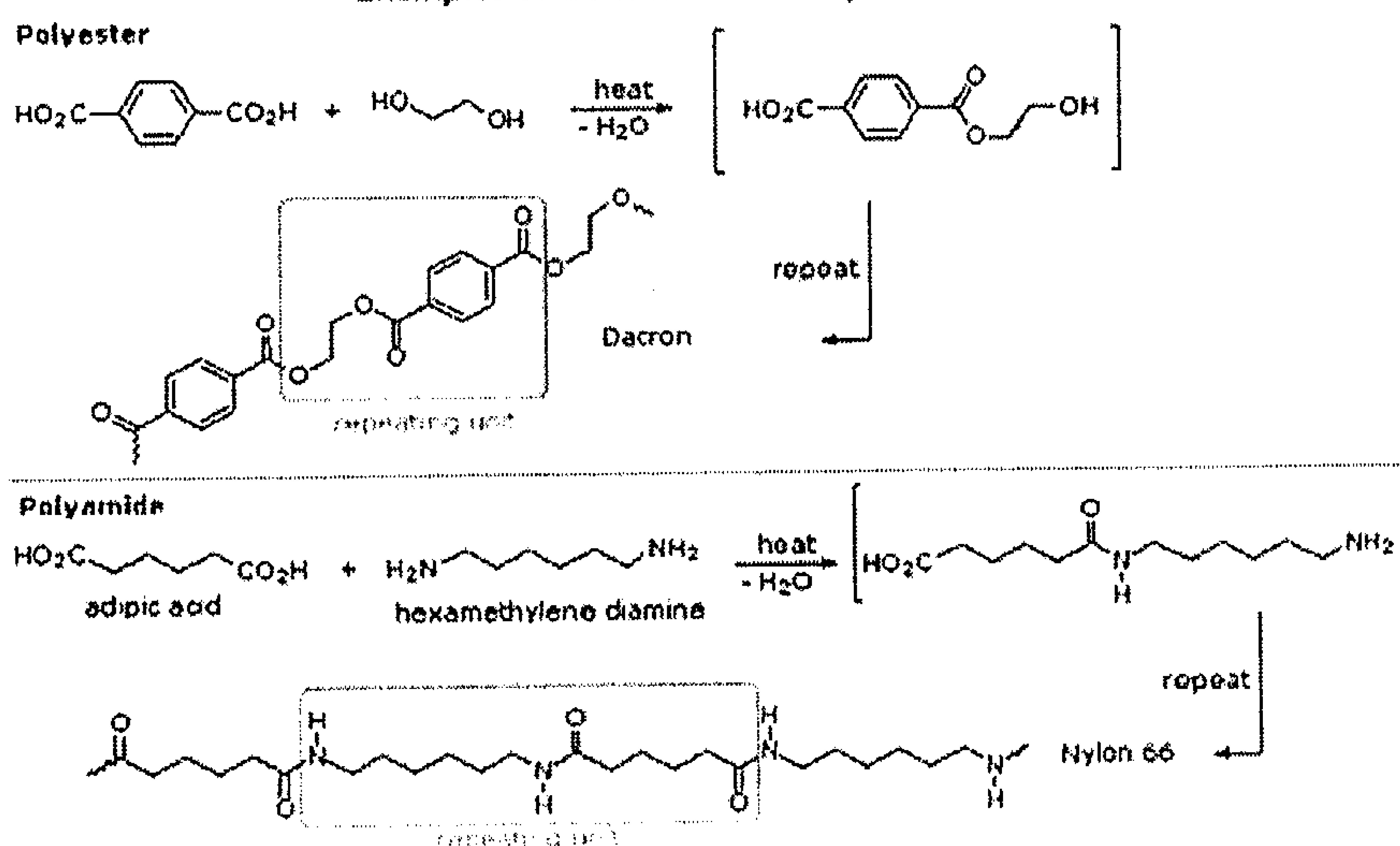
2 – فعالية أى من المجاميع الدالة لاتعتمد على طبيعة المجموعة الدالة الأخرى فى الجزيئة سواء كانت متفاعلة أو غير متفاعلة.

3 – فعالية المجاميع الدالة لاتعتمد على حجم الجزيئة.

ونجد أن طبيعة معظم تفاعلات التكثيف بشكل عام وتفاعلات الأسترة بشكل خاص تفاعلات عكسية تنتهى بحدوث الأتزان. وللحصول على بوليمر عالى الوزن الجزيئى يجب ان يسير التفاعل فى أتجاة واحد وهو أتجاة تكوين البوليمر، ولذلك يجب إزالة النواتج الثانوية المتكونة فى تفاعلات البلمرة، وبذلك يستمر التفاعل نحو تكوين البوليمر. ولطبيعة الحامض تأثير كبير على سرعة البلمرة فيما إذا كان الحامض المستخدم من الأحماض القوية مثل حامض الكبريتيك الذى يستخدم كعامل مساعد خارجى، أو فى حالة عدم أستخدام حامض كعامل مساعد خارجى. وتزداد درجة البلمرة مع زيادة زمن التفاعل، إلا أن معدل الزيادة فى درجة البلمرة مع الزمن تكون أكبر فى حالة أستخدام عامل مساعد خارجى مما هو فى حالة عدم استعمال عامل مساعد.

خصائص البوليمرات التكثيفية: Characteristics of condensation polymers

يجب العلم بأن عدد كبير من المواد البوليمرية الهامة لاتتكون بعمليات نمو السلسلة والتى تتضمن أجناس نشطة مثل الجذور الحرة، ولكنها تمضى بدلاً من ذلك بتحولات المجموعات النشطة الفعالة للمواد المتفاعلة العديدة الوظائف. وغالباً (وليس دائما) ماتحدث عمليات البلمرة هذة مع فقد ناتج ثانوى صغير مثل الماء. ونجد بشكل عام (وليس دائماً) ارتباط مكونين مختلفين فى تركيب متبادل. والمخطط التالى يوضح الداكرون والبولى أميد نايلون66 وهما مثالان لبوليمرات التكثيف التخليقى وهو مايعرف كذلك ببوليمرات النمو المتدرج. وعلى عكس بوليمرات النمو المتسلسل فإن معظمها ينمو بواسطة تكوين رابطة كربون- كربون. وغالباً ماتنمو بوليمرات النمو المتدرج بشكل عام بتكوين رابطة ذرة كربون- ذرة مغايرة(C-O&C-N فى الداكرون والنايلون على الترتيب). وعلى الرغم من البوليمرات من هذا النوع تعتبر من الكوبوليمرات التبادلية، إلا أن وحدة المونومير المتكررة تعرف عادة بأنها combined moiety. ومن أمثلة بوليمرات التكثيف الموجودة طبيعياً السليولوز، وروابط الببتيد فى البروتينات، وبولى(بيتا- هيدروكسى حامض البيوتيريك)، والبولى أستر المتكون بكميات كبيرة بنوع معين وخاص من بكتيريا التربة.

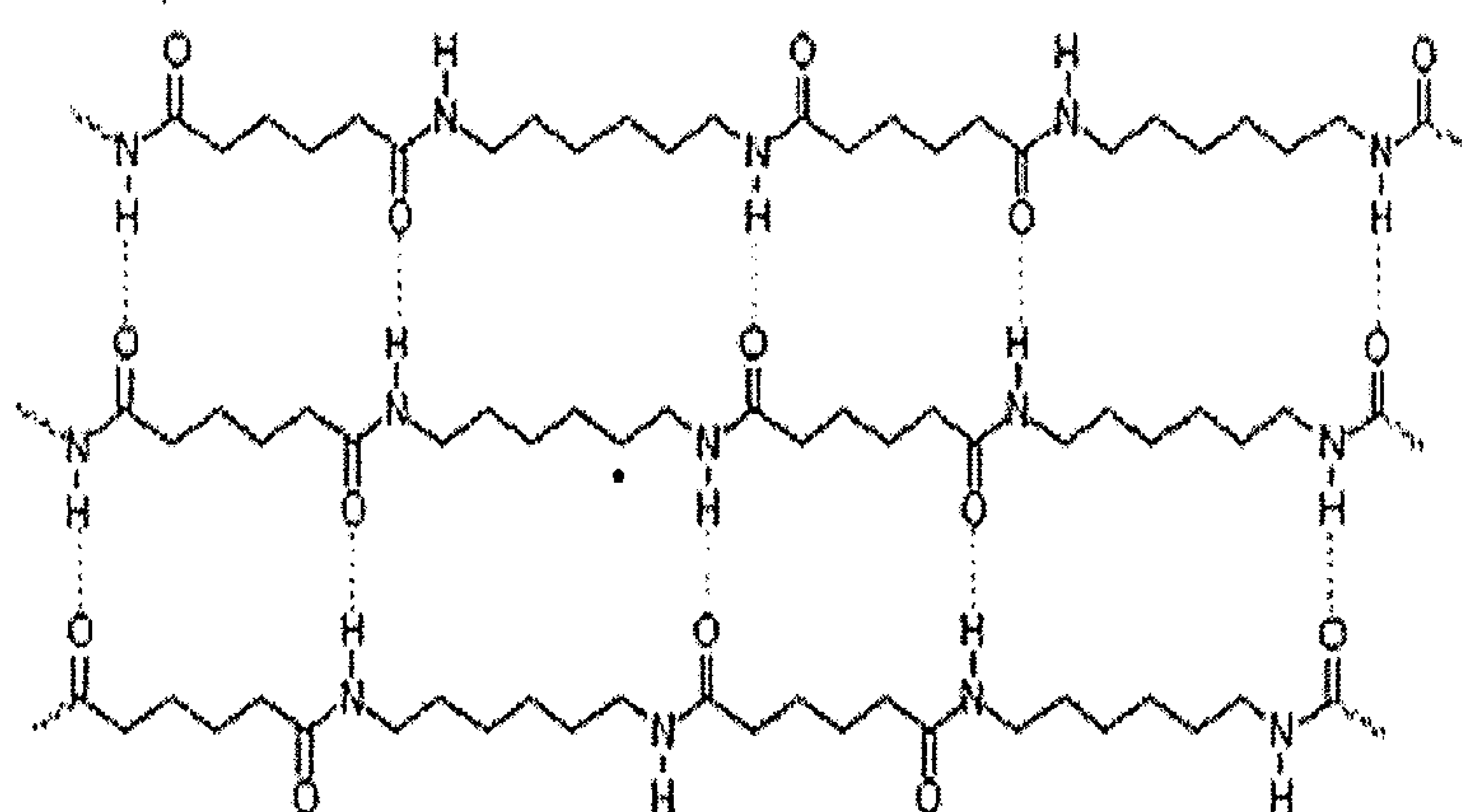


وتتكون بوليمرات التكثيف بنمط بطيء عن بوليمرات الأضافة وهى غالباً ماتحتاج إلى حرارة،كما أنها وبشكل عام أقل فى الوزن الجزيئى. وتظل المجموعات الفعالة الطرفية نشطة، وبالتالى فهذة المجموعات ذات السلاسل القصير تتحد إلى سلاسل أطول فى المراحل المتأخرة من عملية البلمرة. ويؤدى وجود مجموعات فعالة قطبية إلى تعجيل التجاذب بين السلاسل وخصوصاً إذا كانت تتضمن روابط هيدروجينية وبالتالى البلورية ومقاومة الشد.

جدول رقم (17) بعض الأمثلة لبوليمرات التكثيف وبعض خصائصها.

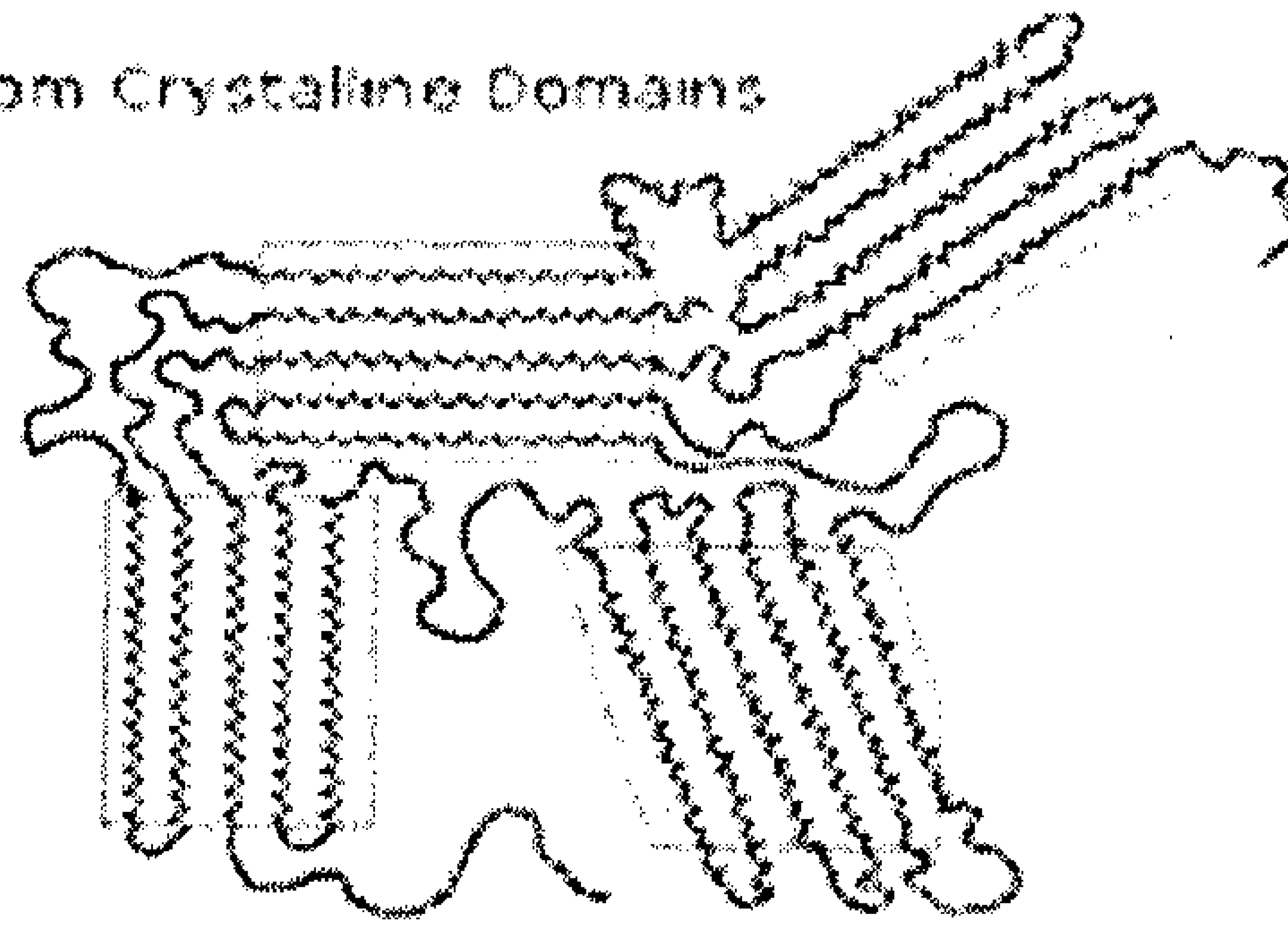
Formula	Type	Components	T_g °C	T_m °C
~$[CO(CH_2)_4CO\text{-}OCH_2CH_2O]_n$~	polyester	$HO_2C\text{-}(CH_2)_4\text{-}CO_2H$ $HO\text{-}CH_2CH_2\text{-}OH$	< 0	50
$O\text{-}(CH_2)_2\text{-}O$	polyester Dacron Mylar	para $HO_2C\text{-}C_6H_4\text{-}CO_2H$ $HO\text{-}CH_2CH_2\text{-}OH$	70	265
$O\text{-}(CH_2)_2\text{-}O$	polyester	meta $HO_2C\text{-}C_6H_4\text{-}CO_2H$ $HO\text{-}CH_2CH_2\text{-}OH$	50	240
CH_3, CH_3, $O\text{-}C$	polycarbonate Lexan	$(HO\text{-}C_6H_4\text{-})_2C(CH_3)_2$ (Bisphenol A) $X_2C{=}O$ ($X = OCH_3$ or Cl)	150	267
~$[CO(CH_2)_4CO\text{-}NH(CH_2)_6NH]_n$~	polyamide Nylon 66	$HO_2C\text{-}(CH_2)_4\text{-}CO_2H$ $H_2N\text{-}(CH_2)_6\text{-}NH_2$	45	265
~$[CO(CH_2)_5NH]_n$~	polyamide Nylon 6 Perlon	O, N, H	53	223
N, H, N, H	polyamide Kevlar	para $HO_2C\text{-}C_6H_4\text{-}CO_2H$ para $H_2N\text{-}C_6H_4\text{-}NH_2$	---	500
N, H, N, H	polyamide Nomex	meta $HO_2C\text{-}C_6H_4\text{-}CO_2H$ meta $H_2N\text{-}C_6H_4\text{-}NH_2$	273	390
CH_3, N, H, N, H, $O\text{-}(CH_2)_2\text{-}O$	polyurethane Spandex	$HOCH_2CH_2OH$ H_3C, $N{=}C{=}O$, $N{=}C{=}O$	52	---

وعند مراجعة الفروق بين درجة الأنتقال الزجاجى ودرجة الانصهار البلورية نلاحظ تأثير الترابط الهيدروجينى بين السلاسل على البلورية، كما ان إستبدال روابط الألكليدين المرنة بحلقات البنزين الجاسئة يعمل على تقوية سلاسل البوليمر مما يؤدى إلى زيادة خاصية البلورية كما هو واضح فى البولى أسترات والبولى أميدات. كما يلاحظ أن قيم Tg و Tm العالية فى البوليمر العشوائى lexan تتوافق مع الشفافية اللماعة والقسوة المشابهة للزجاج. ونظراً لما يتمتع بة كل من الكفلار والنومكس من القساوة العالية ومقاومة النيران فقد وجد لهما الكثير من الأستعمالات وخصوصاً فى صناعة الأقمشة.



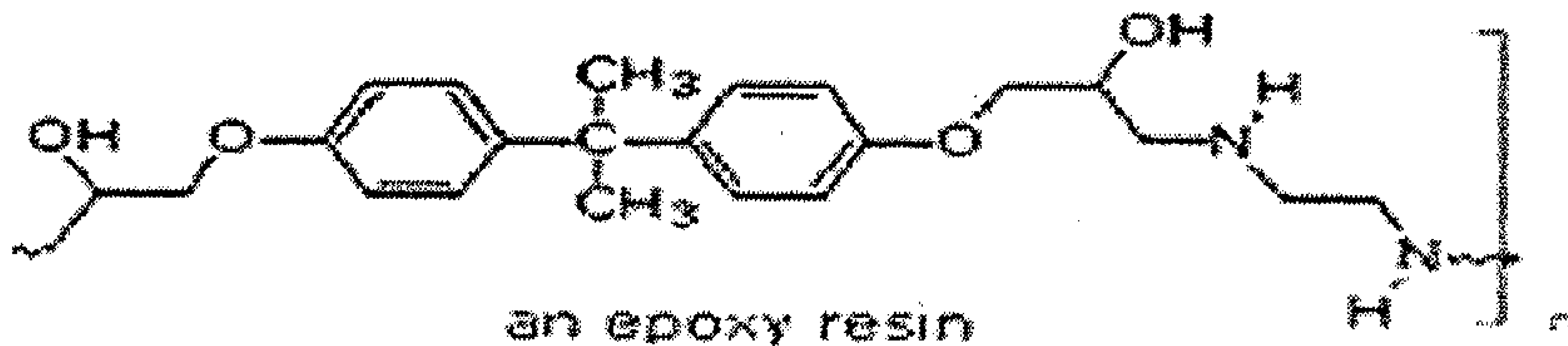
ويستعمل الكثير من بوليمرات الأضافة والتكثيف فى مجال صناعة الألياف. وتعتبر الطريقة الرئيسية لغزل البوليمرات التخليقية هى الغزل من المصهور أو السوائل اللزجة. ومن المعتاد غزل البولى استرات والبولى أوليفينات والبولى أميدات من المصهور بشرط ألا تكون درجة الأنصهار البلورية Tm عالية كثيراً. وتعانى البولى أكريلات كثيراً من التحلل الحرارى ولهذا فهى تغزل من محلول يحتوى على مذيب متطاير. أما السحب على البارد فهى طريقة فيزيائية هامة لتحسين قوة ومظهر الألياف البوليمرية. ويمكن عند درجة حرارة أعلى من درجة الأنتقال الزجاجى Tg شد الألياف السميكة بدرجة غير مقبولة لمرات عديدة فى الطول وتصبح سلاسل البوليمر بالتالى غير متماسة وتحاول

الأصطفاف فى نمط متوازى. وتعطى خطوات السحب البارد توجيهاً عشوائياً ولكن يسود التوجية البلورى، كما تصطف التركيبات العشوائية مما يعمل على إعطاء المزيد من البلورية، وفى هذة الحالات فإن الشكل الخارجى الموجة فيزيائياً يتم تثبيتة ويظل كما هو فى المنتج النهائى. ويتعارض ذلك مع البوليمرات المرنة المطاطية والتى يكون البوليمر المشدود فيها غير ثابت بالمقارنة بالشكل الخارجى الملتف عشوائياً

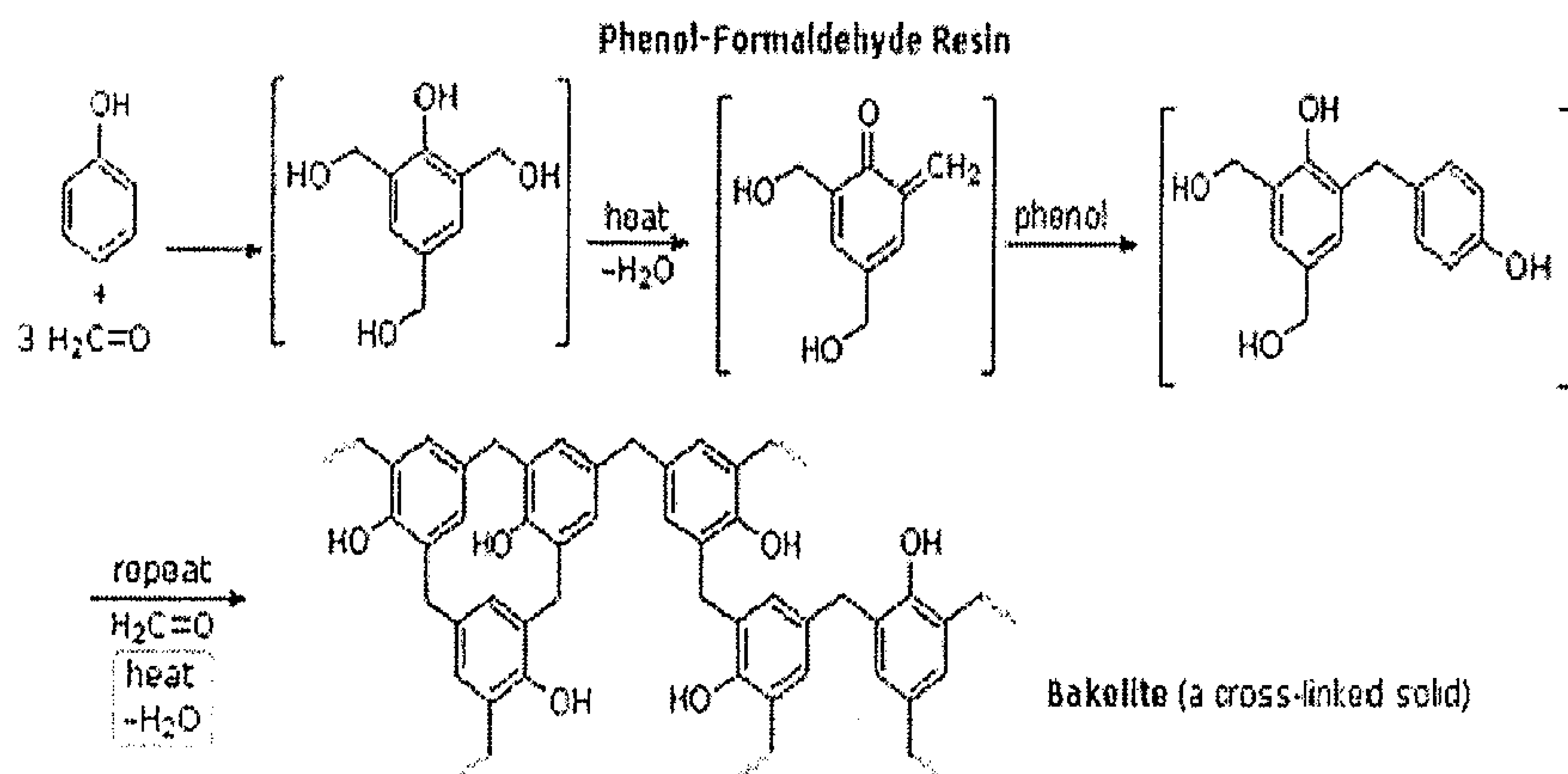


شكل رقم (48) سيادة التشكيل البلورى العشوائى.

كما تستخدم عمليات البلمرة بالنمو المتدرج لتحضير مجموعة من المواد اللاصقة ومواد صلبة عشوائية تسمى راتنجات الأيبوكسى. وفى المثال التالى نجد أن نفس بس فينولA الوسيط يعمل كمونومير لمركب Lexan ويعمل بشكل مزدوج الوظيفة حيث تتصل بة حلقات الايبوكسيد. ويتم تحضير بس فينولA بالتكثيف مع حامض كعامل مساعد للأسيتون مع الفينول.

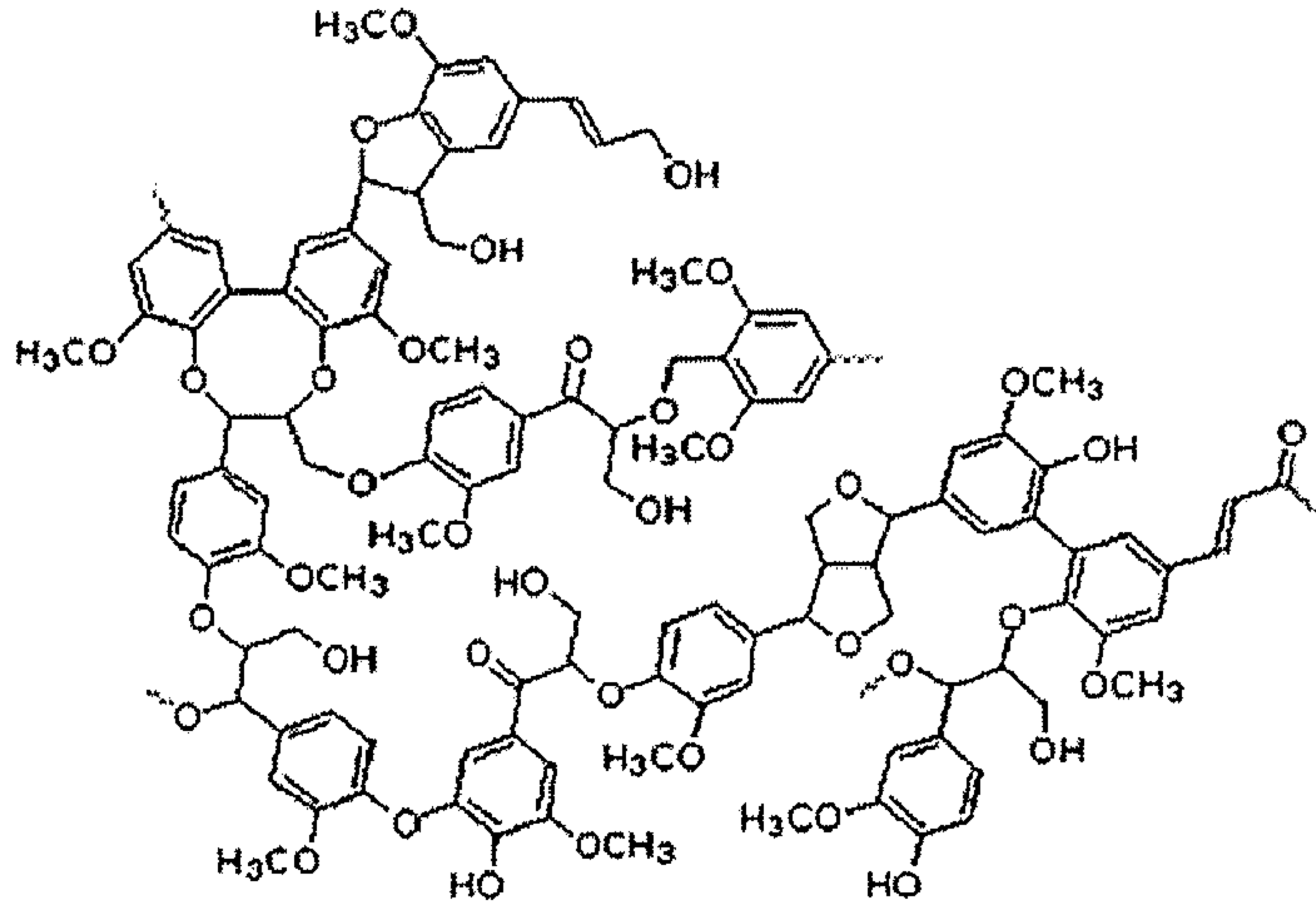


ومعظم البوليمرات التى تعرضنا لها هنا عبارة عن بوليمرات متلينة بالحرارة. ويعكس ذلك حقيقة أنة يمكن تشكيل أو الضغط فى القوالب، أو الغزل من المصهور أو المذيبات المناسبة ليصبح المنتج فى شكلة الأخير، طالما أن هذة البوليمرات تكون فى حالة أعلى من درجة الأنتقال الزجاجى لها. وبسبب نقطة أنصهارها العالية وضعف ذوبانها فى معظم المذيبات أمكن الأستفادة القصوى من الكيفلار والنومكس. كما توجد مجموعة أخرى من البوليمرات تتميز بدرجة عالية من الترابط المتشابك ومقاومة التشوهات والمحاليل الكيميائية بمجرد تشكيلها والوصول إلى الشكل النهائى للمنتجات. ومن المعتاد تحضير هذة البوليمرات فى القوالب التى تعطى الشكل النهائى المرغوب. ولا يمكن أعادة تشكيل هذة المواد مرة أخرى بالحرارة بعد تشكيلها النهائى وهى لذلك تسمى بالبوليمرات المستقرة بالحرارة. وتوضح المعادلات التالية البكاليت وهو أول بوليمر تخليقى بالكامل مستقر بالحرارة تم اكتشافة واستعمالة تجارياً.



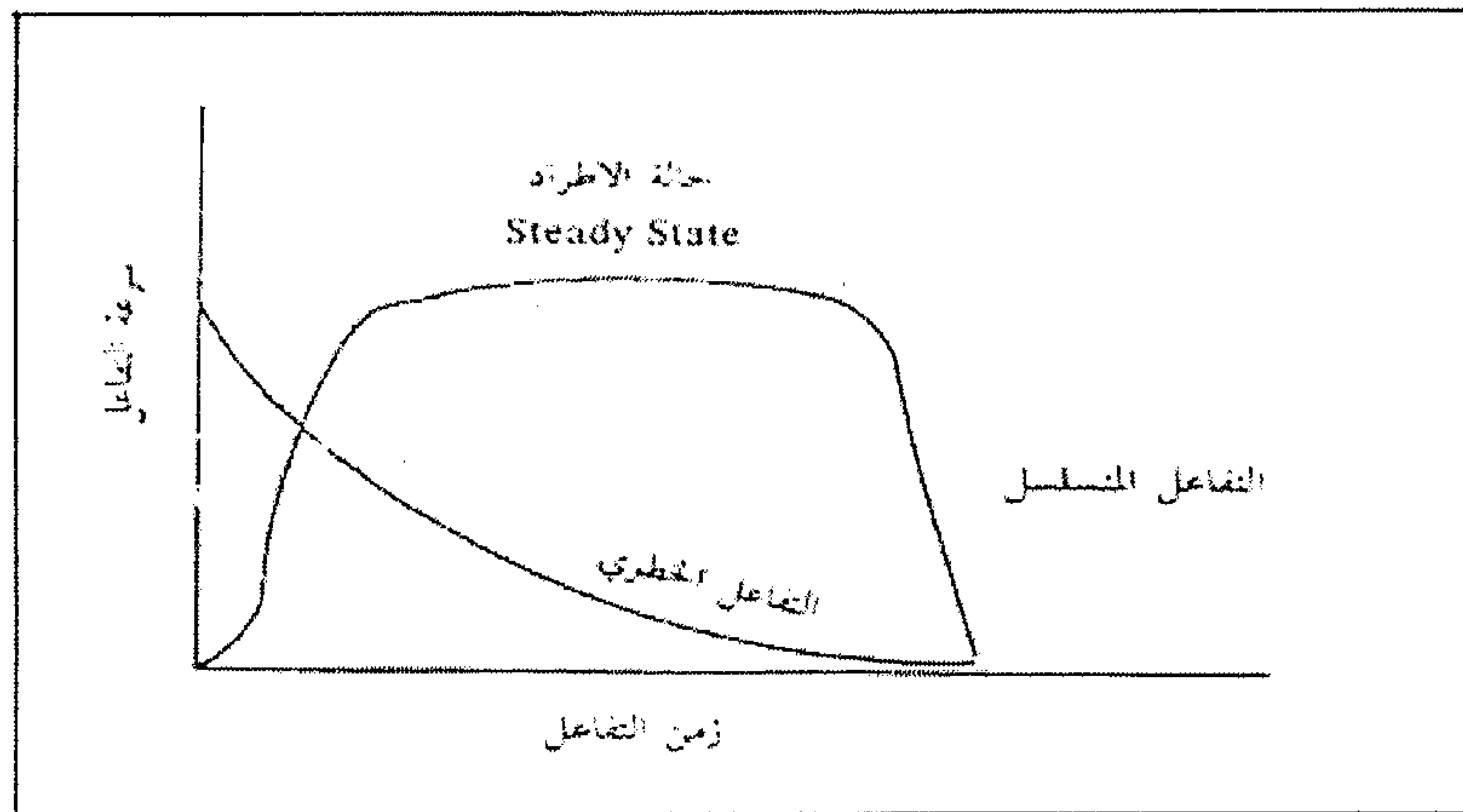
كما يوجد بوليمر راتنجى طبيعى يسمى اللجنين ولة تركيب مستقر بالحرارة يشبة البكاليت. واللجنين مخلوط عشوائى تكون فية ألياف السليولوز الخاصة بالخشب موجهة. والخشب بالطبع مادة تركيبية طبيعية ويعتبر مكافىء طبيعى للألياف الطبيعية وألياف الكربون التركيبية. ويوضح الشكل التالى التركيب الجزيئى فى اللجنين.





خصائص التفاعلات المتسلسلة: characteristics of chain reaction

تتصف التفاعلات المتسلسلة بخصائص مميزة فتحت ظروف متشابهة تجرى التفاعلات المتسلسلة بسرعات تختلف كلياً عن التفاعلات الأخرى غير المتسلسلة أو الخطوية step reactions ففى التفاعلات الخطية تقل سرعة اختفاء المواد المتفاعلة تدريجياً بمرور الزمن وإن سرعة هذة التفاعلات تكون أعلى مايمكن فى بداية التفاعل وذلك لأن المواد المتفاعلة تكون موجودة بأعلى التركيزات.



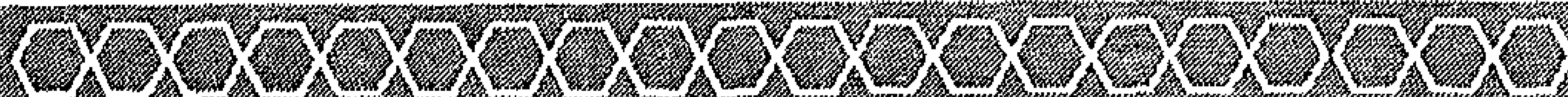
شكل (49) مقارنة بين تغيير سرعة تفاعلات البلمرة المتسلسلة والخطوية مع الزمن.

ويعود سبب ذلك أيضاً إلى عدم وجود مراحل متعددة كالبدء والتكاثر والأنتشار بل يحدث نوعاً واحداً من التفاعلات. أما التفاعلات المتسلسلة فتكون سرعة التفاعل فى البداية صفراً وذلك لأن حدوث هذة التفاعلات يستوجب تكوين مراكز فعالة من جزيئات البادىء، ومن ثم تزداد سرعة التفاعل بسرعة وتصل إلى نهايتها العظمى فى فترة قصيرة من الزمن، ومن ثم تبقى السرعة ثابتة تقريباُ لفترة معينة من الزمن حسب عمر التفاعل الزمنى، ومن ثم تهبط بعد أستهلاك البادىء. وتسمى هذة المرحلة التى تبقى سرعة التفاعل ثابتة نسبياً بحالة الأطراد والتى تعتبر الأساس فى الدراسات الحركية لهذة التفاعلات. وتسمى الفترة الزمنية التى يبلغ عندها التفاعل السرعة الملحوظة بفترة الحث. غير أن هذة الفترة تكون قصيرة جداً فى التفاعلات الآيونية ومن الصعب ملاحظتها. ومن الخصائص الأخرى التى تتسم بها التفاعلات المتسلسلة كونها حساسة جداً للكثير من المواد والتى بإمكانها أن تعطل هذة التفاعلات أو تقلل من سرعتها وتسمى مثل هذة المواد المانعة inhibitor أو المواد المعيقةRetardants .

مقارنة بين بلمرة الأضافة وبلمرة التكثيف:

تختلف بلمرة الأضافة عن بلمرة التكثيف فى الكثير من الجوانب وذلك على الرغم من وجود تداخل فى بعض الحالات بين هذين الصنفين من البوليمرات. ويمكن تلخيص أهم أوجة الشبة والأختلاف بينهما فى النقاط التالية:

1 - تحضر بوليمرات الأضافة من مونوميرات حاوية على روابط مزدوجة، أو من مونوميرات حلقية. أما بوليمرات التكثيف فتحضر عادة من مونوميرات تحمل عادة مجموعتين فعالتين على الأقل، بالرغم من أن هناك بعض البوليمرات التى قد تتداخل بين الصنفين من هذة الناحية مثل البولى أميدات، التى تحضر من مونوميرات حلقية مثل النايلون- 6 الذى يحضر من الكابرولاكتات والبولى يوريثانات التى تحضر من الداى أيزوسيانات التى تحتوى على مجموعات الأيزوسيانات ذات الروابط المزدوجة وغيرها.

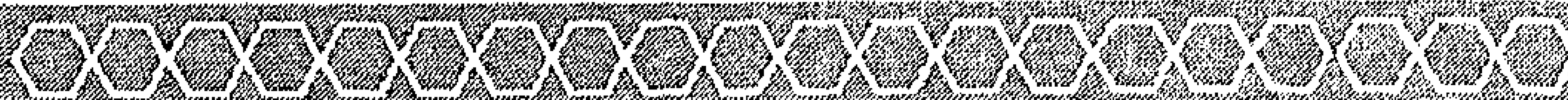


2 - تختلف تفاعلات بلمرة الأضافة عن تفاعلات بلمرة التكثيف فى كونها لا تتضمن تكوين نواتج عرضية كما أنها تفاعلات غير عكسية، ولاتحتوى بوليمرات الأضافة على مجموعات رابطة بين الوحدات.

3 - تختلف ميكانيكية تفاعلات بلمرة الأضافة عن ميكانيكية تفاعلات بلمرة التكثيف فى الجوانب التالية:

جدول رقم (18) مقارنة بين بوليمرات الأضافة وبوليمرات التكثيف.

	بلمرة الأضافة	بلمرة التكثيف
أ-	تضاف وحدة بنائية واحدة لكل تفاعل متسلسل للسلسلة النامية.	يمكن أن يحدث التفاعل بين أية جزيئتين فى مزيج التفاعل.
ب-	يقل تركيز المونومير تدريجياً كلما استمر التفاعل.	يختفى المونومير من مزيج التفاعل منذ المراحل الأولى من البلمرة.
ج-	يتكون البوليمر ذو الوزن الجزيئى العالى منذ المراحل الأولى من البلمرة ولزمن التفاعل تأثير قليل على الوزن الجزيئى ولكن مع زيادة زمن التفاعل تزاد الحصيلة الأنتاجية.	يزداد الوزن الجزيئى للبوليمر مع زيادة زمن التفاعل ولايتكون الوزن الجزيئى العالى إلا فى المراحل الأخيرة من البلمرة.



الفصل السابع

البلمرة بالأضافة

يمكن تقسيم بلمرة الأضافة إلى نوعين رئيسيين هما:

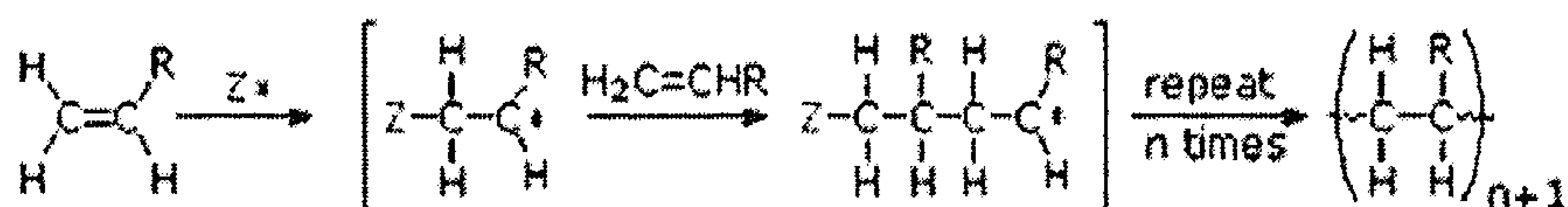
1 - البلمرة ذات النمو المتسلسل بواسطة الجذور الحرة.

2 - البلمرة ذات النمو المتسلسل الآيونية، وتكون على نوعين: آنيونية(آيون سالب)- كاتيونية(آيون موجب). إذا كانت المجموعات المعوضة كبيرة الحجم فإنها تعوق البلمرة بسبب الأعاقة الفراغية. أما إذا كانت المجموعات المعوضة من النوع الذى تسحب الألكترونات فإنها تؤدى إلى تقليل الكثافة الألكترونية على الكربون المتصل بالرابطة المزدوجة، وفى هذة الحالة يفضل بلمرة المونومير بالميكانيكية الآنيونية مثل الأكريلونيتريل على سبيل المثال. بينما إذا كانت المجموعات المعوضة واهبة للألكترونات فإنها تزيد الكثافة الألكترونية على الرابطة المزدوجة، ولذلك يفضل بلمرة مثل هذا المونومير بالطريقة الكاتيونية ومثال ذلك البروبيلين. وبشكل عام نجد أن معظم المونوميرات غير المعاقة فراغياً يمكن بلمرتها بواسطة الجذور الحرة.

الأليات المستخدمة فى عمليات تكوين بوليمرات الأضافة:

كل المونوميرات والتى منها ييكون بوليمرات الأضافة عبارة عن ألكيناتalkenes أو ألكينات فعالة استبدالية. وتعتبر أفضل تحولات كيميائية من الناحية الديناميكية الحرارية هى تفاعلات الأضافة حيث يسير الكثير من هذة التفاعلات بطريقة متدرجة تحتوى على منتجات وسيطة متفاعلة ونشطة. وتوضح المعادلة الأتية جزيئات كبيرة خطية والتى تدعم اسم بوليمرات نمو السلسلة. وحيث أن رابطة - باىpi فى المونومير تتحول إلى رابطة سيجماsigma فى البوليمر، لذا فإن تفاعل البلمرة عادة مايكون طارد للحرارة بمقدار

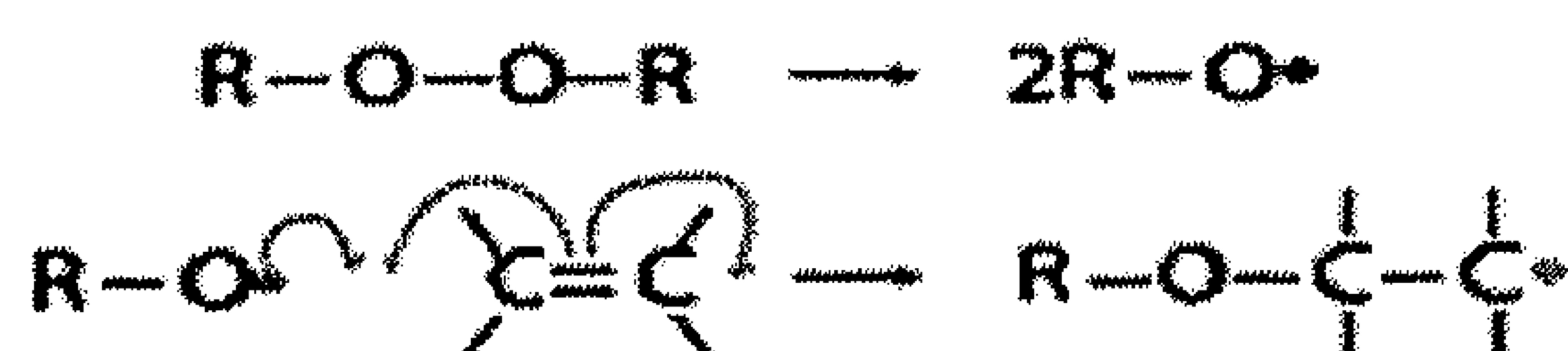
8 - 20 كيلو سعر حرارى/ مول . وقد يحدث نتيجة لذلك بعض عمليات البلمرة التى لا يتم السيطرة عليها فى بعض الحالات .



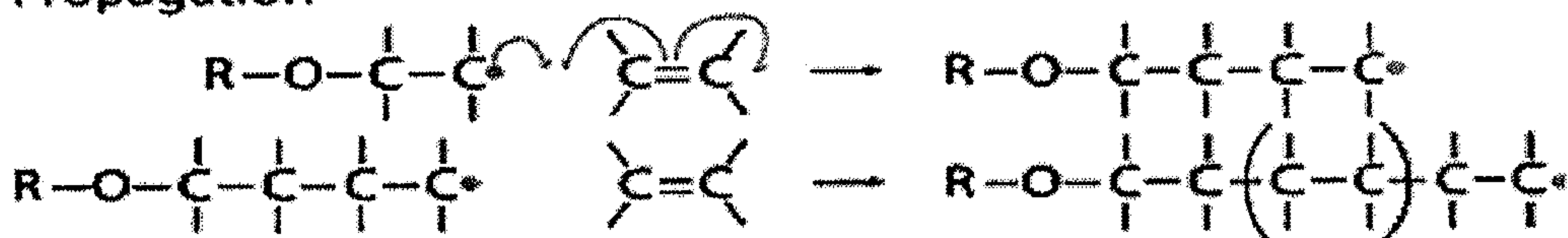
ومن المفيد أن نتذكر أربعة أجراءات للبلمرة تلائم هذا الوصف العام وهى:

- البلمرة بالجذور الحرةRadical polymerization: يكون البادىء جذور حرة ويكون موضع التفاعل جذر الكربون .
- البلمرة الكاتيونية: يكون البادىء حامض وموضع التفاعل النشط carbocation
- البلمرة الآنيونية:يكون البادىء nucleophileوموضع التفاعلcarbanion
- بلمرة العامل المساعد الأسهامية Coordination catalytic polymerization: يكون البادىء معقد معدن انتقالى وموضع التفاعل معقد عامل مساعد طرفى

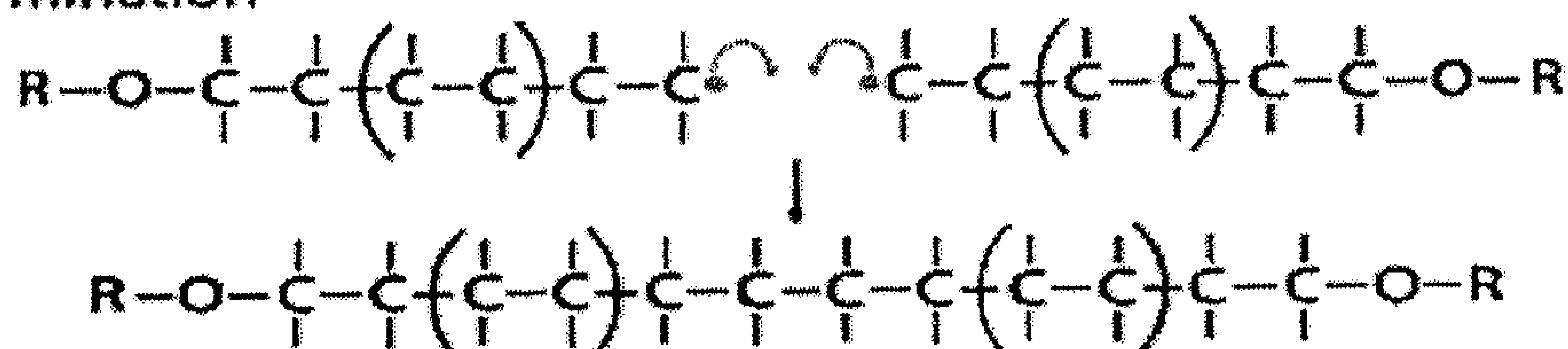
Initiation



Propagation



Termination

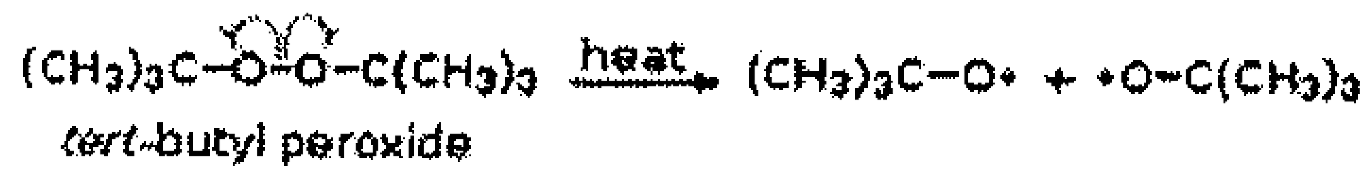


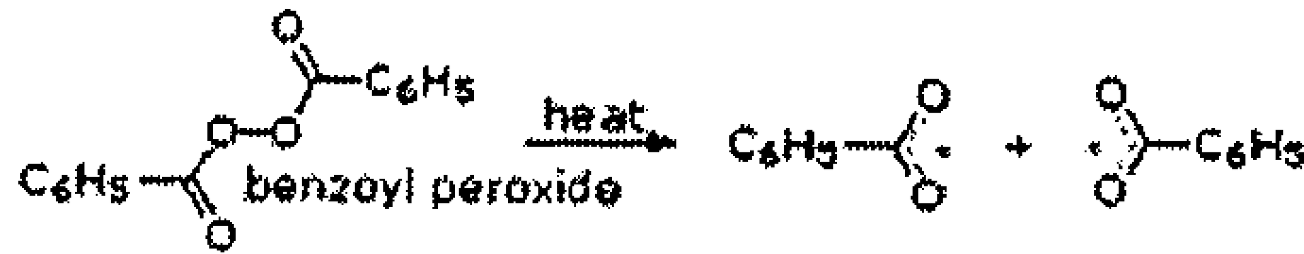
خطوات البلمرة بالأضافة

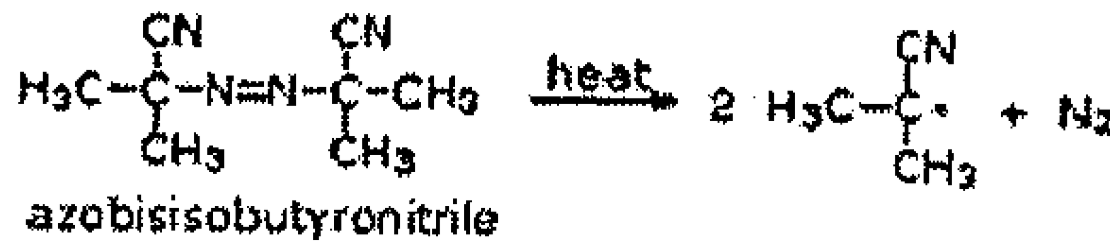
1 - **بلمرة نمو السلسلة بالجذور الحرة:** Radical chain- Grotg polymerization

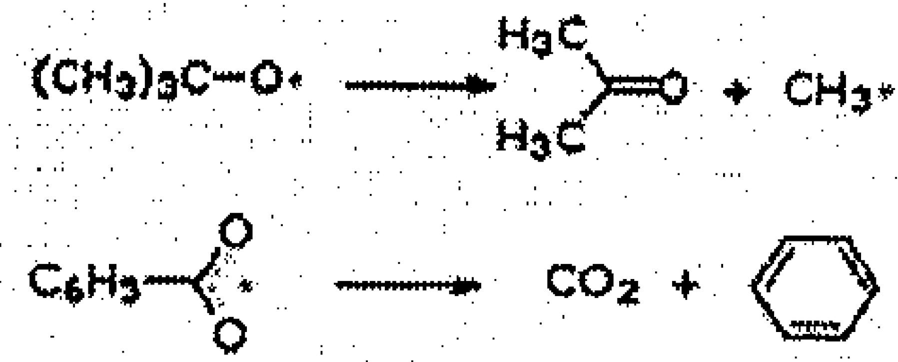
نجد من الناحية النظرية أن كل المونوميرات المذكورة سابقاً هى موضوع البلمرة بالجذور الحرة، وحيث أن ذلك يمكن أن يبدأ بآثار من الأوكسيجين أو أى شوائب صغيرة أخرى، لذا فإن عينات نقية من هذة المركبات غالباً مايتم تثبيتها بكميات صغيرة من جذور حرة بادئة، لتجنب أى تفاعل غير مرغوب فية. وعند وصف تفاعلات الجذور الحرة يجب البدء بإستعمال مادة بادئة (جذر حر) مثل البيروكسيد أو بعض مركبات الأزو الخاصة. وتوضح المعادلات التالية صيغة المواد البادئة المألوفة، والمعادلات التى توضح تكوين الجذور الحرة من البادىء

Some Radical Initiators

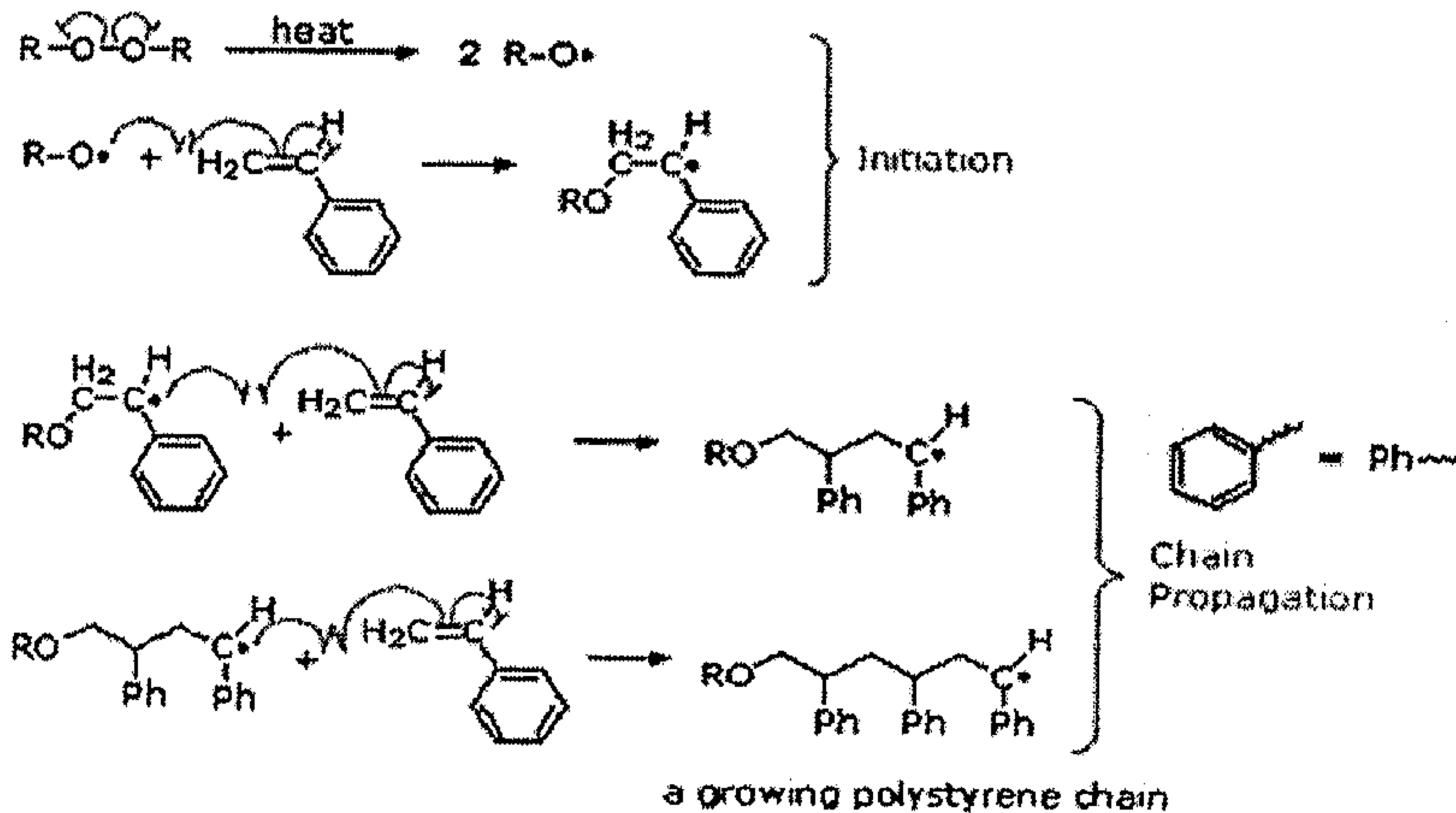




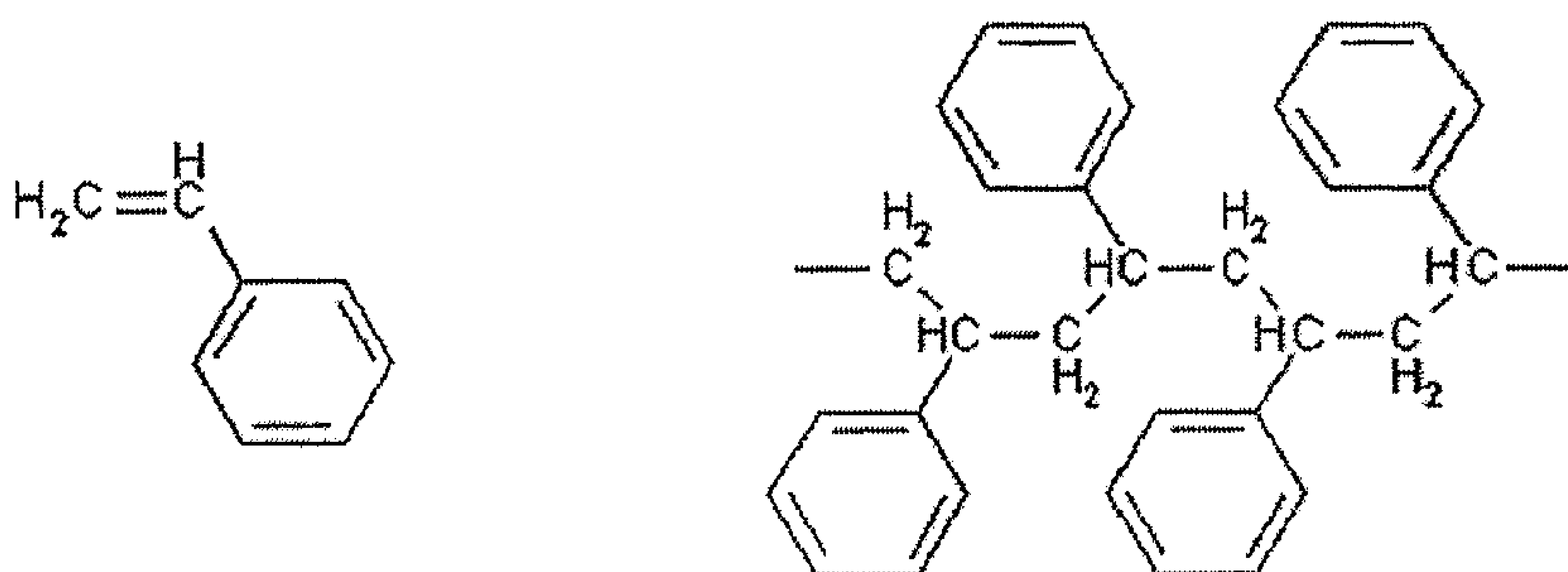


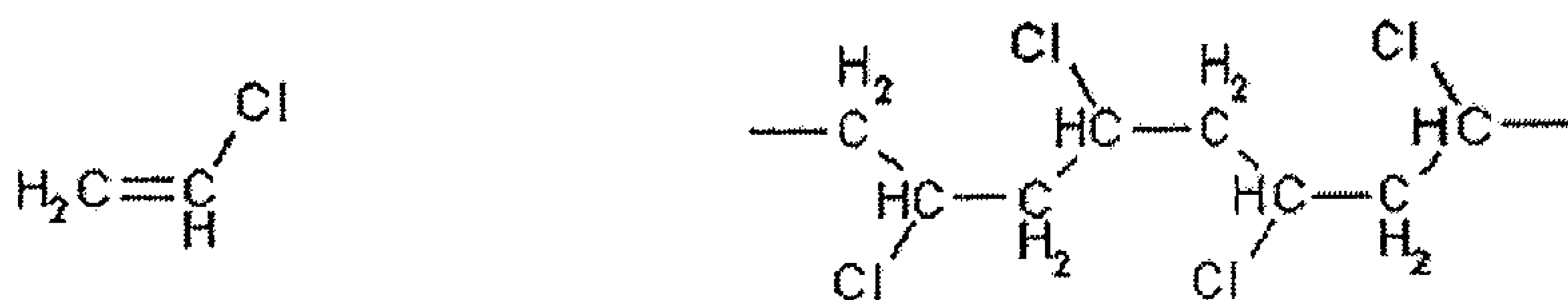


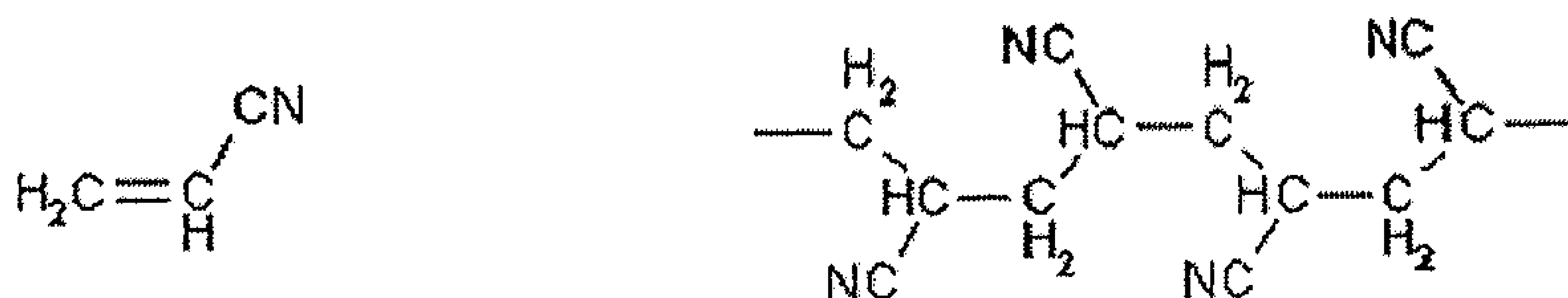
ويمكن عن طريق استعمال كميات صغيرة من المواد البادئة بلمرة عدد كبير ومتنوع من المونوميرات. ومن أمثلة البلمرة بالجذور الحرة عملية تحويل الأستيرين إلى بولى ستيرين وهى موضحة بالمخطط التالى:



وتوضح المعادلتان الأوليان عملية البدء، أما أخر معادلتين فهما أمثلة لأمتداد وأنتشار السلسلة. وتضيف كل وحدة مونومير إلى السلسلة النامية بطريقة تولد الجذور الأكثر ثباتاً. وحيث أن جذور الكربون يتم تثبيتها بالمجموعات الأستبدالية من أنواع عديدة لذا نجد أن الشكل الفراغى المفضل هو رأس- إلى ذيل فى معظم تفاعلات بلمرة الأضافة. وحيث أن الجذور الحرة تكون أكثر تساهلاً وتسامحاً تجاة العديد من المجموعات الفعالة والمذيبات(بما فيها الماء)، لذا نجد أن البلمرة بالجذور الحرة تكون الأكثر استخداماً فى الصناعة الكيميائية.







أمثلة لبعض بوليمرات الجذور الحرة.

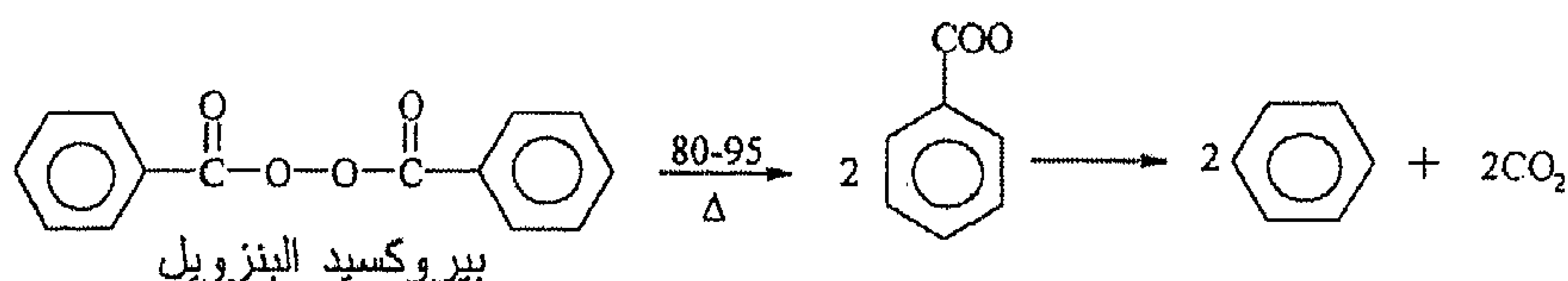
أنواع المواد البادئة المستخدمة فى البلمرة بواسطة الجذور الحرة:

Type of Initiators Used in Free Radical Polymerization

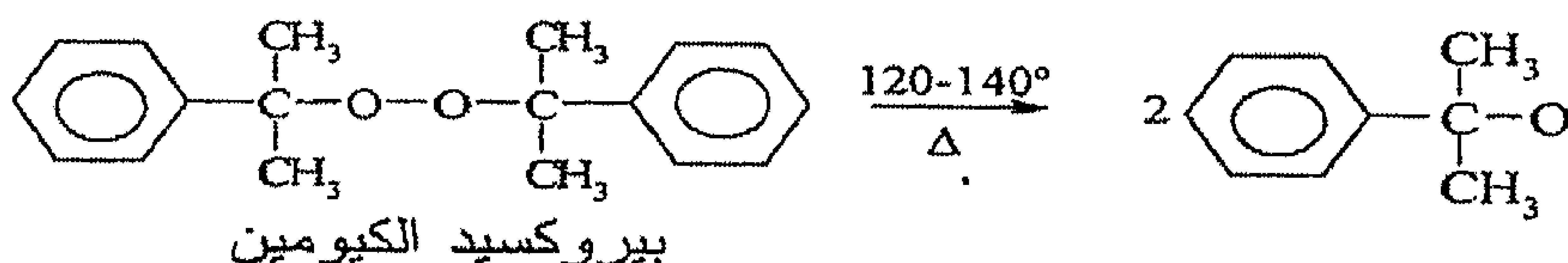
المواد البادئة المستخدمة فى هذة البلمرة بشكل عام عبارة عن مركبات لها القدرة على توليد جذور حرة فعالة وقادرة على الأرتباط بجزيئات المونومير، لتكوين مراكز فعالة على هيئة جذور حرة يمكنها إضافة مزيد من جزيئات المونومير، وتكوين سلاسل بوليمرية طويلة فى فترة وجيزة من الزمن. ويوجد أنواع مختلفة من هذة المواد البادئة تستعمل فى بلمرة مونوميرات الفينيل ولكل منها ميزتها الخاصة التى تجعلها مناسبة لبلمرة مونوميرات معينة ولأستخدامات وظروف معينة.

أولاً: المواد البادئة الحرارية: تشتمل هذة المجموعة على مركبات غير مستقرة نسبياً، تتفكك بتأثير الحرارة مكونة جذوراً حرة قادرة على بدء تفاعلات البلمرة، ومن أهم أصناف هذة المركبات البيروكسيدات ومركبات الآزو والداى آزو وتسمى مثل هذة المواد البادئة فى بعض الأحيان بالعوامل المساعدة الحرارية. ويوجد عدد كبير من المركبات المختلفة تعود إلى الأصناف السابقة، ولكنها تختلف من حيث طاقة تفككها، وأكثر هذة المركبات استخداماً على النطاق الصناعى هو بيروكسيد البنزويل وبيروكسيد الكيومين وأيزوبيوتيرونيتريل، والمعادلات التالية توضح ذلك:

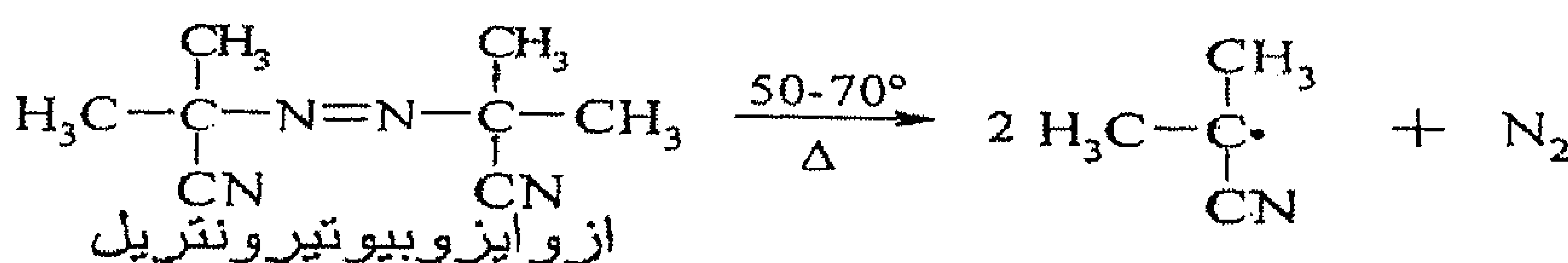
1.



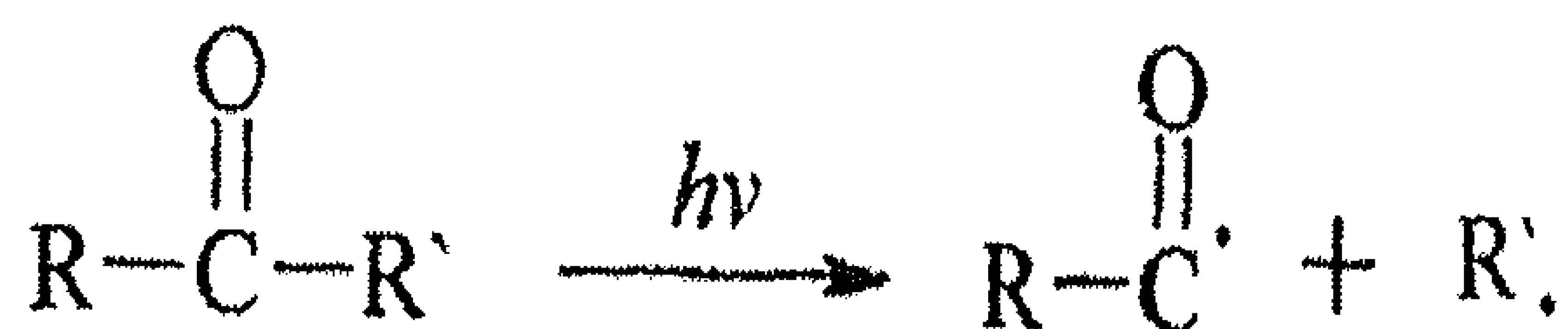
2.

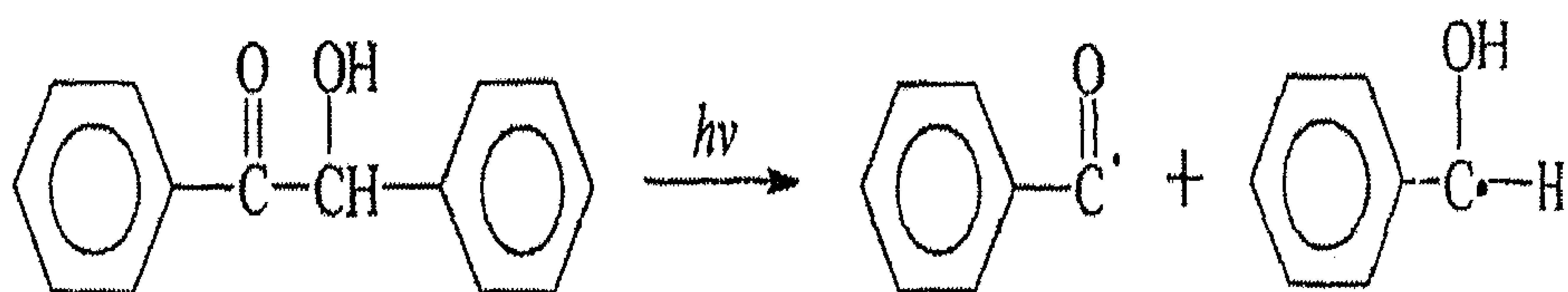


3.

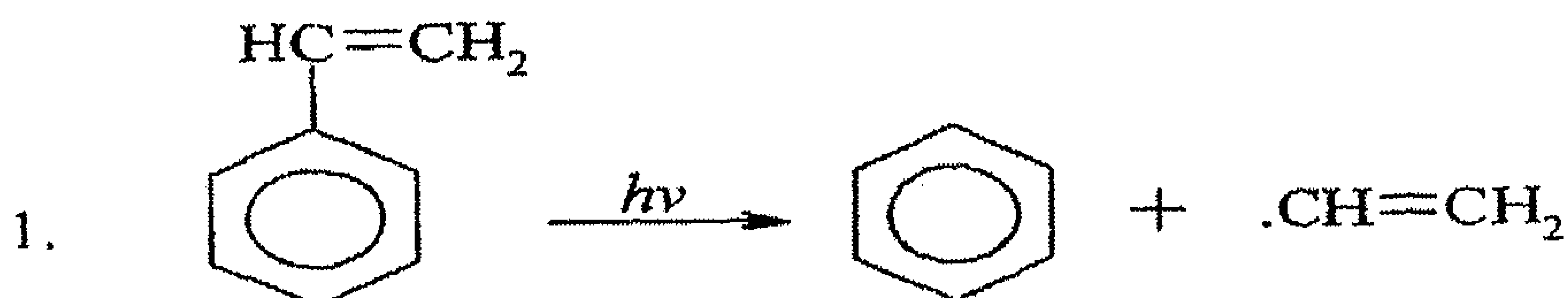


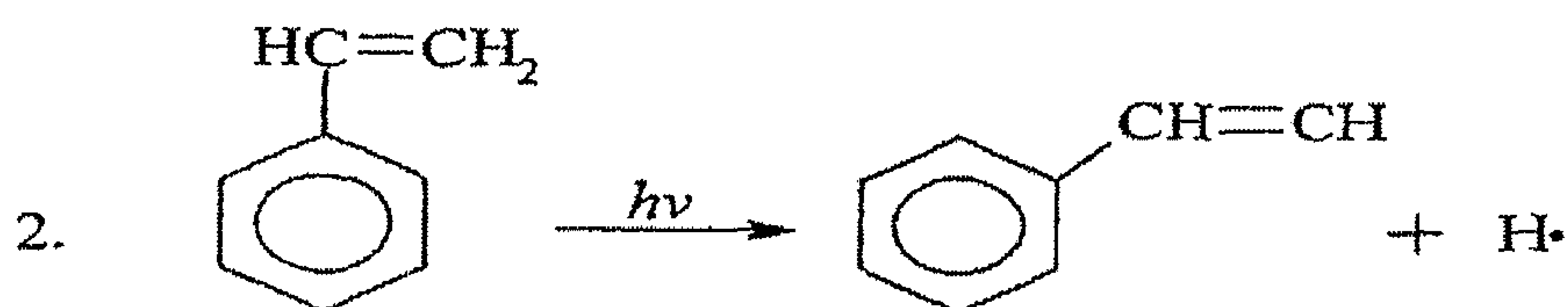
ثانياً: المواد البادئة الضوئية: من المعروف أن معظم المركبات التى تتفكك بتأثير الحرارة، تتفكك أيضاً بتأثير الضوء مكونة جذور حرة كما هو الحال مع بعض مركبات الكربونيل والمركبات العضوية المعدنية، والمعادلات التالية توضح ذلك:

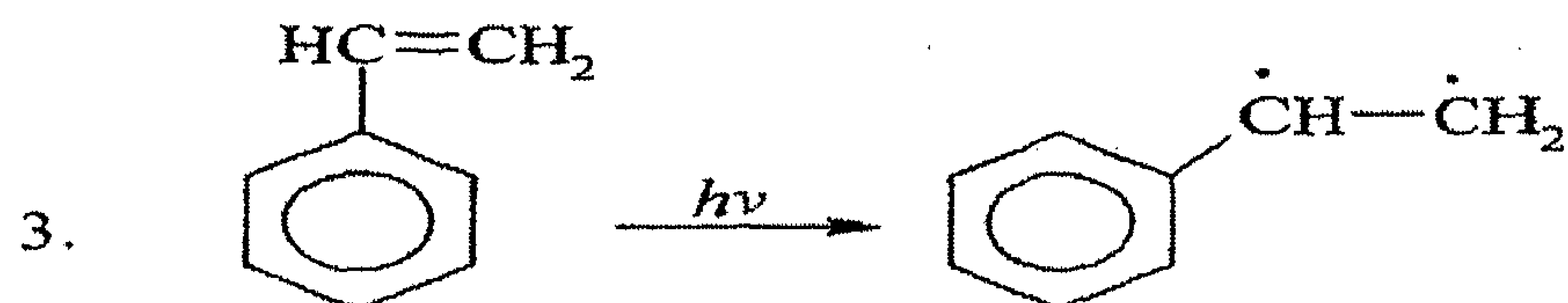




وقد تتكون الجذور الحرة من جزيئات المونومير نفسها، وذلك عند تعرضها لضوء له طول موجى معين، كما هو الحال مع الأستيرين على سبيل المثال، الذى يكون جذوراً حرة قادرة على بدء تفاعلات البلمرة كما يلى:

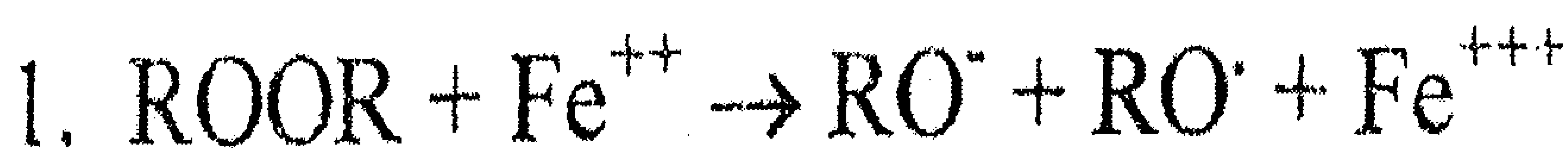




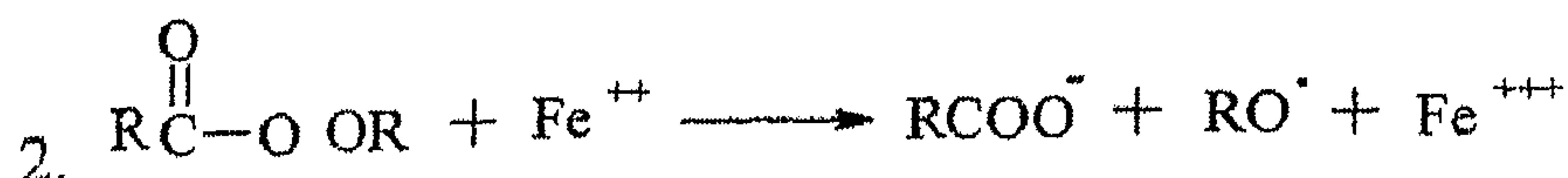


ثالثاً: بادئات الأكسدة والأختزال: Redox Initiators

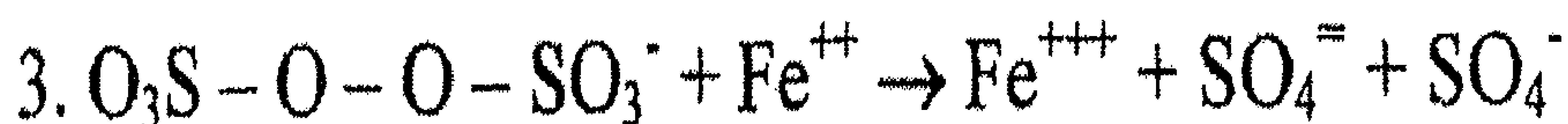
تستغل الكثير من تفاعلات الأكسدة والأختزال فى تكوين الجذور الحرة، وهذة خاصية هامة لأن تكون الجذور الحرة يتم بسرعة فى درجات حرارة منخفضة تتراوح مابين (صفر– 50م[5]) . وتستعمل مثل هذة المواد بكثرة فى البلمرة المستحلبة. وقد تكون تفاعلات الأكسدة والأختزال عضوية أو غير عضوية، ومن أمثلة هذة التفاعلات تفكك البيروكسيدات فى وجود آيونات الحديدوز كعوامل مختزلة:



$$1.\ ROOR + Fe^{++} \rightarrow RO^{-} + RO^{\cdot} + Fe^{+++}$$



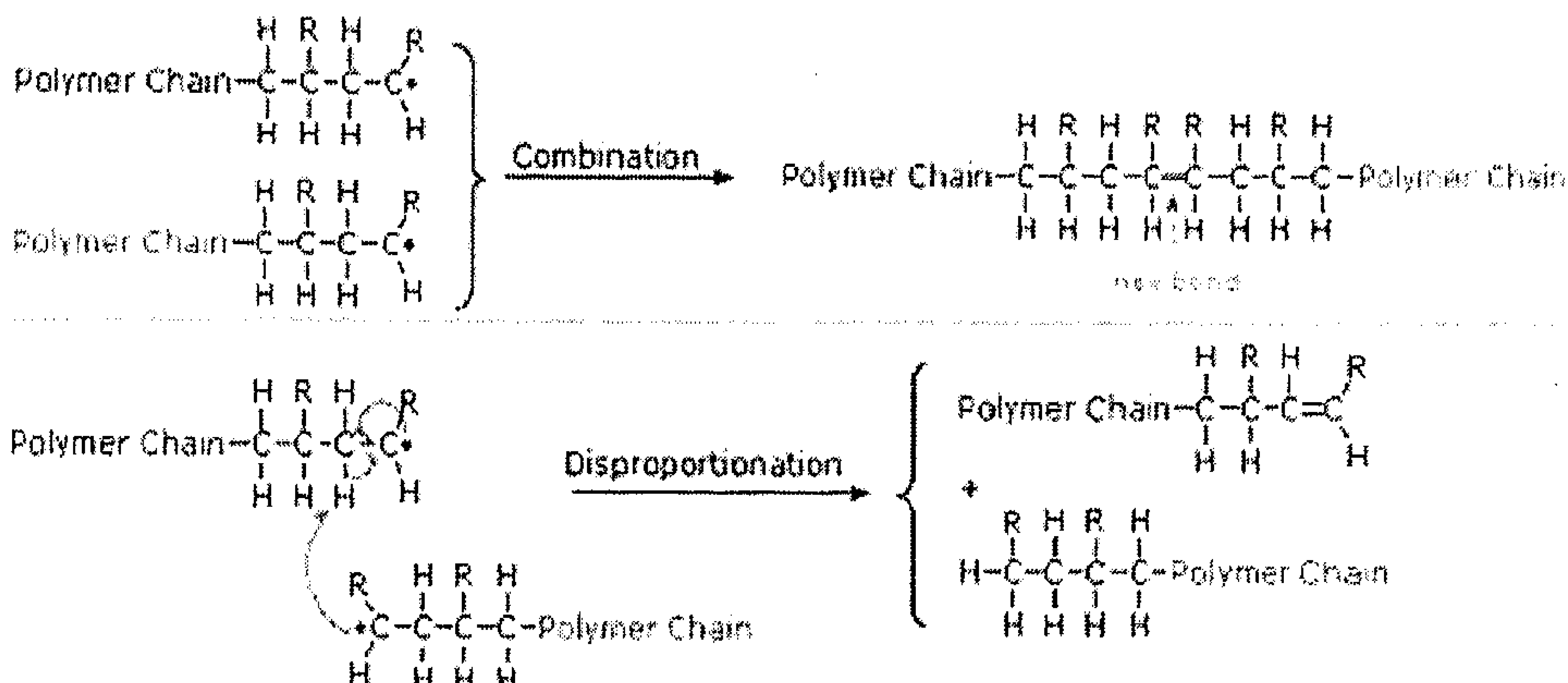
$$2.\ RC(=O){-}O\,OR + Fe^{++} \longrightarrow RCOO^{-} + RO^{\cdot} + Fe^{+++}$$



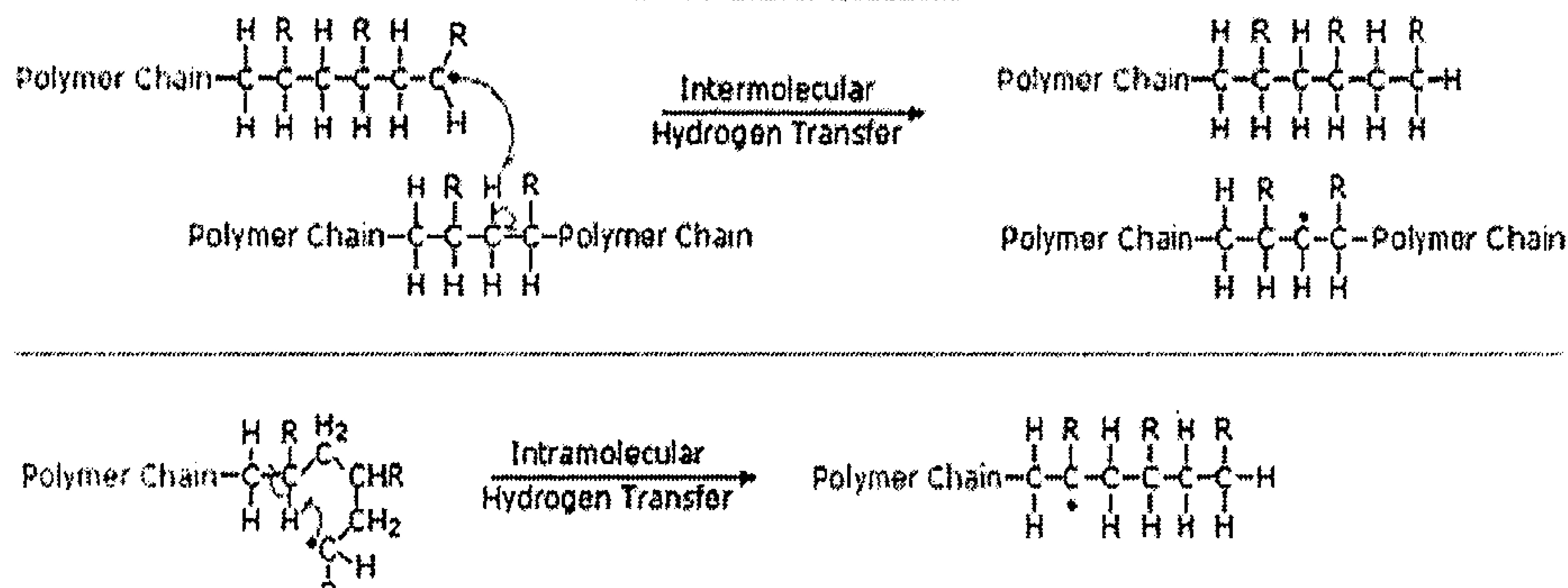
$$3.\ O_3S-O-O-SO_3^{-} + Fe^{++} \rightarrow Fe^{+++} + SO_4^{=} + SO_4^{-}$$

ونجد بشكل مبدئى أنة بمجرد البدء فى البلمرة بالجذور الحرة نحصل على القليل من بوليمرات السلاسل الفائقة الطول، وتكوين عدد أكبر من السلاسل المتوسطة الحجم. مما يوضح أن تفاعلات إنهاء السلسلة تحدث فى هذا الوقت. وتعتبر تفاعلات الأنهاء المعتادة هى تراكب وأتحاد الجذور الحرة وعدم الأنتشار. والمعادلات التالية توضح هذة الجذور الحرة. ويلاحظ أنة فى كلا نوعى الأنهاء تزال مواضع الجذور الحرة النشطة بالتحول التلقائى لمنتجات ثابتة. ونظراً لأن تركيز أنواع الجذور الحرة فى تفاعل البلمرة يكون صغيراً بالمقارنة بالمتفاعلات الأخرى (على سبيل المثال، المونوميرات، المذيبات، والسلاسل المنتهية)، لذا فإن المعدل الخاص والذى تحدث عندة تفاعلات الأنهاء للجذور الحرة يكون صغيراً للغاية، ونحصل على سلاسل نامية نشطة ذات طول متوسط قبل انتهاء التفاعل.





وتتغير الأهمية النسبية لعمليات الأنهاء مع طبيعة المونومير الذى يجرى بلمرتة. وبالنسبة للأكريلونيتريل والأستيرين فإن الأتحاد هو العملية الأكثر أهمية. كما يوجد نوع أخر من التفاعلات هو أنتقال السلسلة وهو ينتمى للبلمرة بنمو السلسلة بالجذور الحرة. وكما يدل الأسم فإن التفاعل يحرك جذر الكربون الحر من موضع لأخر بإنتقال ذرة هيدروجين داخلية، كما هو موضح بالمعادلة التالية:



وتسود تفاعلات أنتقال السلسلة بشكل خاص فى تفاعلات الجذور الحرة عند ضغوط عالية عند بلمرة الأيثيلين، كما هو الحال عند تحضير البولى إيثيلين المنخفض الكثافة الذى يتميز بوجود شكل خارجى على صورة شبكة عشوائية عالية التفرع من الجزيئات الكبيرة.

بعض البوليمرات الصناعية المحضرة بواسطة الجذور الحرة

أولاً: البولى ايثيلين المنخفض الكثافة: (Low Density Polyethylene (LDPE))

يحضر البولى ايثيلين المنخفض الكثافة بواسطة البلمرة المتضمنة على الجذور الحرة، ويكون هذا البوليمر متفرعاً، ولهذا السبب تكون كثافتة منخفضة نسبياً، ويعود سبب التفرع إلى إنتقال السلسلة النامية إلى جزيئات البوليمر.

تصنيع البولى إيثيلين المنخفض الكثافة: تعتبر الضغوط العالية المستخدمة فى عملية البلمرة من أهم المشاكل التى تواجة صناعة البولى إيثيلين منخفض الكثافة، وكذلك مشكلة الحرارة العالية الناتجة، ومشاكل التبريد والسيطرة على درجة حرارة البلمرة. وتجرى بلمرة الأيثيلين تحت ضغط يتراوح مابين (1000 – 3000ضغط جوى) وعند درجات حرارة عالية قد تصل إلى 250م° . وتبلغ حرارة بلمرة الأيثيلين 800 سعر حرارى/ جرام وذلك مقارنة بحرارة بلمرة الأستيرين والتى تبلغ 164 سعر حرارى/ جرام. وإذا لم تتم السيطرة على درجة الحرارة فإن درجة حرارة التفاعل ترتفع تدريجياً إلى أن تصل لدرجة تفكك الأيثيلين ويتحلل إلى كربون وميثان وهيدروجين. وينتج عن هذا التفكك أنبعاث شديد للحرارة، وقد تبلغ حرارة تفاعل التفكك حوالى 34000 سعر حرارى/ مول، ويضاف إلى ذلك أن سرعة التفاعل الكبيرة تستوجب الأنتباة الشديد مع أتخاذ جميع الأحتياطات اللازمة لمنع انفجار المفاعل.

تقنيات بلمرة الأيثيلين: تستخدم لبلمرة الأيثيلين نوعان من التقنيات هما:

التقننية الأولى: تتضمن استخدام مفاعلات الضغط(الأوتوكليف) وتحتاج إلى معدات للتحريك والتبريد. وتستخدم هذة التقنية لتحضير البوليمر على نظام الدفعات (الوجبات) Batch system.

التقنية الثانية: تستعمل المفاعلات الأنبوبية، وفيها تحاط أنابيب المفاعل بواسطة مكيف للحرارة ولايحتاج إلى معدات تحريك، وتصلح هذة التقنية للتحضير على النظام المستمر. وتستخدم فى بلمرة الأيثيلين أنواع مختلفة من المواد البادئة أهمها: الأوكسجين النقى،

والبيروكسيدات مثل: بيروكسيد البنزويل، والهيدروبيروكسيدات، ومركبات الآزو. ويتم ضغط المونومير الذى يحتوى على القليل من الأوكسيجين إلى المفاعل المسخن لدرجة حرارة 190م° وتحت ضغط قدرة 1500 ضغط جوى. ويتم المحافظة على درجة حرارة التفاعل بواسطة ملفات التبريد إلى أن تصل نسبة التحويل إلى حوالى 10 – 15 % ثم يمرر المزيج الخارج من المفاعل إلى وحدة الفصل حتى يمكن فصل الأيثيلين غير المتفاعل ويعاد إلى المفاعل. وأخيراً يبرد مصهور البولى إيثيلين إلى أقل من درجة إنصهارة البلورية حيث ينقل إلى وحدة تكوين الحبيبات.

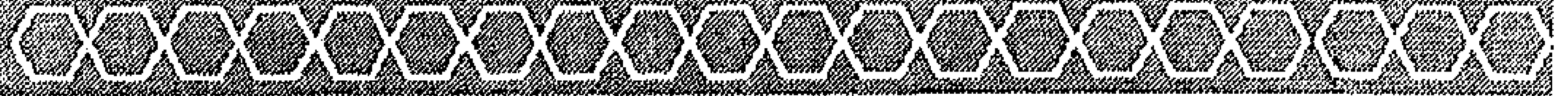
خصائص البولى إيثيلين الفيزيائية:

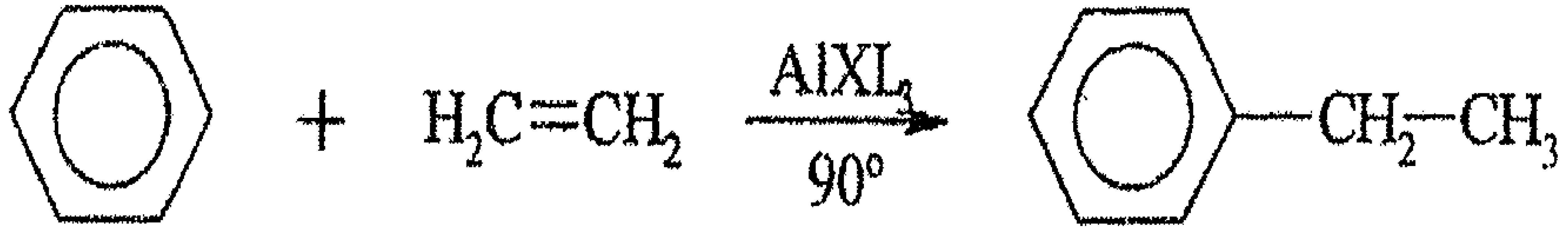
- تتراوح كثافتة مابين 91،. – 94،. جم/سم^3.
- تبلغ نسبة البلورة crystallinity مابين 50 – 60 %.
- لايذوب فى معظم المذيبات عند درجات الحرارة العادية.
- تبلغ درجة انصهارة حوالى 120 – 130 م°.
- شديد المقاومة تجاة المواد الكيميائية مثل الأحماض والقلويات.
- يتميز بالمقاومة الخفيفة تجاة الظروف الجوية كالأوكسيجين والأشعة فوق البنفسجية والأوزون، ولذلك يضاف إلى البولى إيثيلين عادة مواد مثبتة ومضادات للأكسدة، ومن أهم المثبتات المستخدمة بكثرة معة الكربون الأسود.

ثانياً: البولى ستيرين وبعض مشتقاتة الهامة:

يعتبر البولى ستيرين من البوليمرات الزجاجية الهامة صناعياً، وتبلغ درجة انتقالة الزجاجي 80م° . وهو يقاوم فعل الكثير من المواد الكيميائية والقواعد، ويذوب فى العديد من المذيبات، ولة الكثير من الأستخدامات البلاستيكية مثل صناعة الأدوات المنزلية وصناعة البلاستيك المسامى الصلب rigid foam.

تحضير البولى ستيرين: يتم تحضيرة من الأستيرين وهذا يحضر من البنزين والأيثيلين وذلك بإمرار الأيثيلين فى البنزين تحت ضغط فى وجود كلوريد الألومونيوم كعامل مساعد:





ثم تجرى لأيثيل البنزين الناتج عملية إزالة الهيدروجين وذلك بإمرارة على عامل مساعد مثل أوكسيد الحديد او الماغنسيوم فى درجة حرارة 600م^5 حيث يتكون الأستيرين ، ويتم تنقيتة تنقيد جيدة قبل عملية البلمرة . ويحضر البولى ستيرين تحت ظروف بلمرة مختلفة ويعتمد ذلك على نوع الأستخدام النهائى له .

الطرق الصناعية لتحضير البولى ستيرين:

البلمرة فى المستحلبات- البلمرة فى العوالق- البلمرة فى المحاليل-بلمرة الكتلة

ويستخدم لهذا الغرض مواد بادئة مناسبة مثل بيروكسيد البزويل. وتعد بلمرة الكتلة من أكثر هذة الطرق استخداماً على النطاق الصناعى وذلك على الرغم من مشاكل التبريد التى ترافق هذة التقنية.

ثالثاً: كوبوليمرات الأستيرين: Styrene Copolymers

يبلمر الستيرين مع مونوميرات أخرى لتكوين كوبوليمرات مشتركة ذات صفات مرغوبة. وأهم المونوميرات التى يبلمر معها الأستيرين ولها أهمية صناعية مركب البيوتادايين وذلك لتكوين مطاط الأستيرين بيوتادايين (SBR) styrene butadiene rubber وتكون نسبة الأستيرين فية حوالى 25 % من وزنة، ويحضر عادة بطريقة البلمرة من المستحلب.

رابعاً: مطاط النيتريل: Nitrile Rubber

يطلق اسم مطاط النيتريل على كوبوليمر الأستيرين مع البيوتادايين والأكريلونيتريل والمعروف تجارياً بإسم مطاط (ABS)

ولهذا المطاط خصائص متميزة مثل المقاومة (acry butadiene styrene) العالية لفعل الزيوت والدهون . ولذلك يستعمل بكثرة فى صناعة أنابيب نقل الجازولين

(بنزين السيارات) فى صناعة مستودعات الوقود. كما يستعمل أيضاً كمادة لاصقة ممتازة لأنواع مختلفة من الأسطح مثل الورق والجلد، وله بعض الأستخدامات الطلائية. وتبلغ نسبة الأكريلونيتريل فى هذا المطاط حوالى 18 % بالنسبة للمطاط المتميز بالمقاومة المقبولة للدهون، وإلى 40 % بالنسبة للمطاط الشديد المقاومة للدهون، ويحضر هذا المطاط بالبلمرة الأستحلابية وبطريقة مماثلة لبلمرة مطاط. (SBR)

خامساً: بولى كلوريد الفينيل PVC:

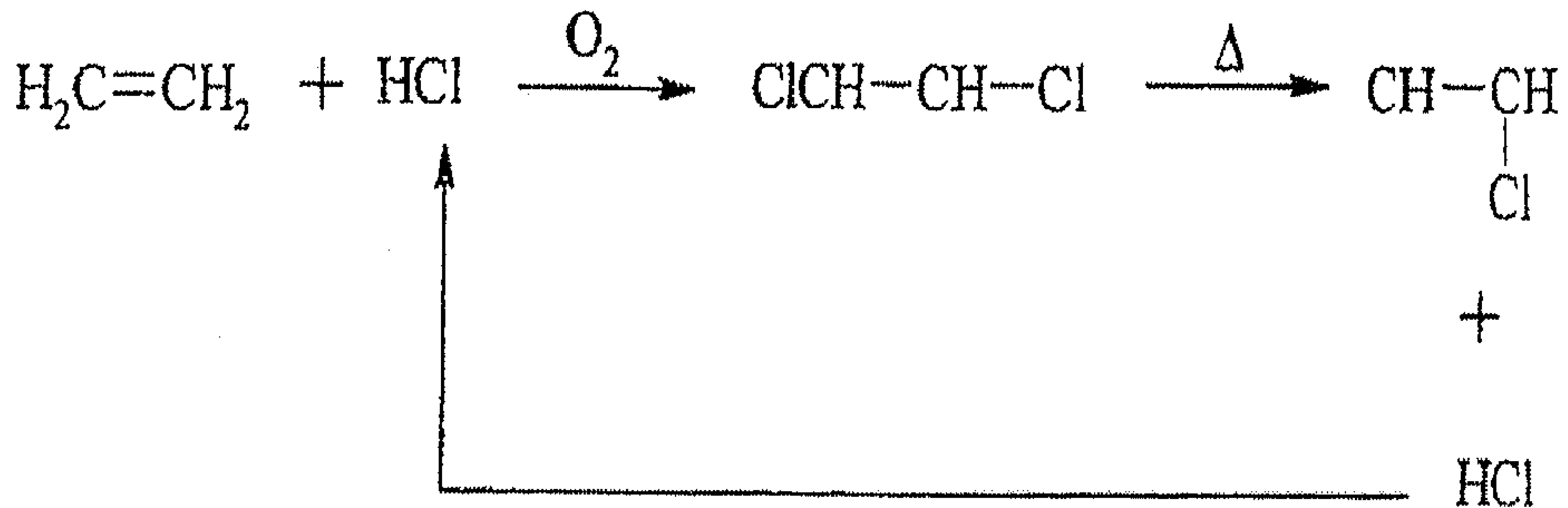
تعتبر البلمرة بواسطة الجذور الحرة طريقة مألوفة لبلمرة كلوريد الفينيل، ويحضر معظم إنتاج البولى كلوريد الفينيل بالبلمرة فى العوالق. وتجرى البلمرة عند درجة حرارة حوالى 50م^5 وتحت ضغط قدرة 9 ضغط جوى، ويستخدم الضغط حتى يبقى كلوريد الفينيل فى الحالة السائلة. ودرجة غليان المونومير هى – 14م^5، وتصل نسبة التحويل إلى 88 %. وبعد البلمرة تفصل الزيادة من المونومير غير المتفاعل تتبعها عملية تنقية وتجفيف بوليمر بولى كلوريد الفينيل.

تحضير مونومير كلوريد الفينيل:

ويحضر من الأيثيلين PVCكلوريد الفينيل هو المونومير المستخدم فى تحضير

فى خطوتين هما: الخطوة الأولى: تتضمن إضافة كلوريد الهيدروجين فى وجود عوامل مساعدة لتكوين 1،2 – داى كلوروإيثان.

الخطوة الثانية: يسخن المركب الناتج فى معزل عن الهواء لتكوين كلوريد الفينيل وغاز كلوريد الهيدروجين الذى يعاد استعمالة فى المرحلة الأولى من العملية:



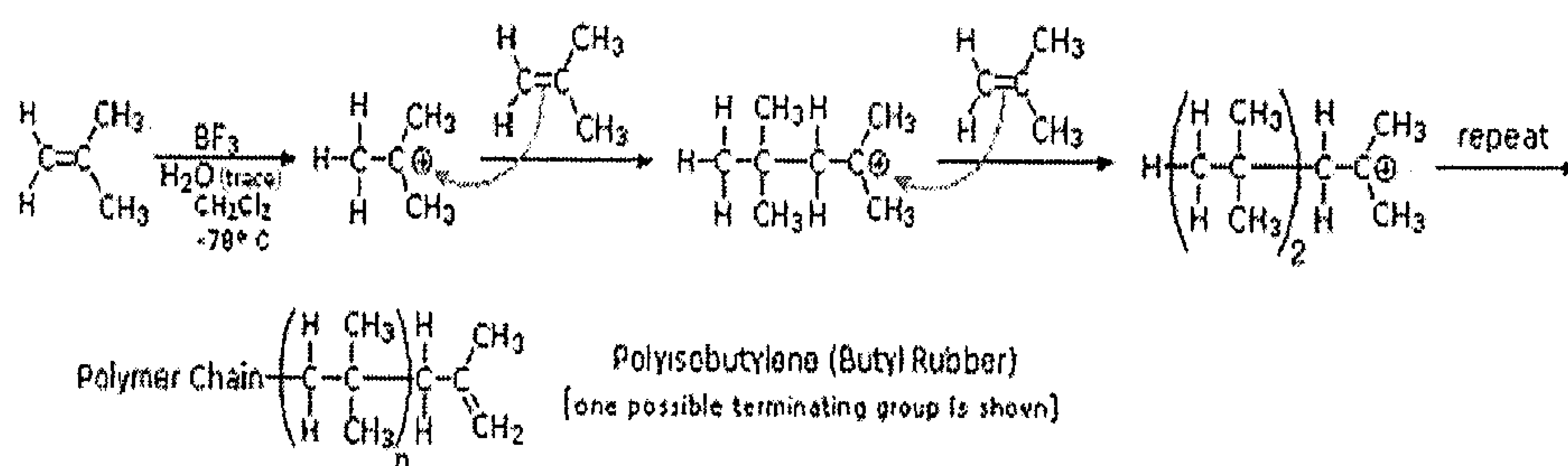


استخدامات بولى كلوريد الفينيل PVC :

يستخدم بوليمر PVC فى صناعة الورق والصفائح البلاستيكية المستخدمة بكثرة فى الصوبات الزجاجية، ويضاف إلى البوليمر المستخدم فى هذة الأغراض نسبة من فيثالات الداى أوكتيل تتراوح مابين 20 – 30 % كمادة ملدنة. كما يستخدم PVC الملدن فى إنتاج الجلد الصناعى، والأغلفة العازلة للأسلاك الكهربائية. ، وهى تحتوى على مايقارب 30 % من فوسفات تراى بيوتيل، وحوالى 5 % من المثبتات وبعض المواد المالئة والمواد الملدنة. وجدير بالذكر أن هذا النوع من PVC يكون مقاوماً للحرائق، ويفضل المركب الفوسفورى المقاوم للأشتعال. كما تستخدم كميات كبيرة من PVC فى صناعة الأنابيب البلاستيكية، وفى الأغراض الطلائية، وبعض المنتجات المنزلية.

2 - بلمرة نمو السلسلة الكاتيونية: Cationic chain- Groth polymerization

تعتبر بلمرة مركب أيزوبيوتيل(2 – ميثيل بروبين) بآثار قليلة من الأحماض القوية مثال على البلمرة الكاتيونية(الآيون موجب). والناتج وهو مركب بولى ايزوبيوتيلين عبارة عن مركب مطاطى لين درجة أنتقالة الزجاجى $Tg = -70$ والذى يستخدم للمواسير الداخلية. والعملية مشابهة للبلمرة بالجذور الحرة، كما هو موضح بالمعادلة التالية:

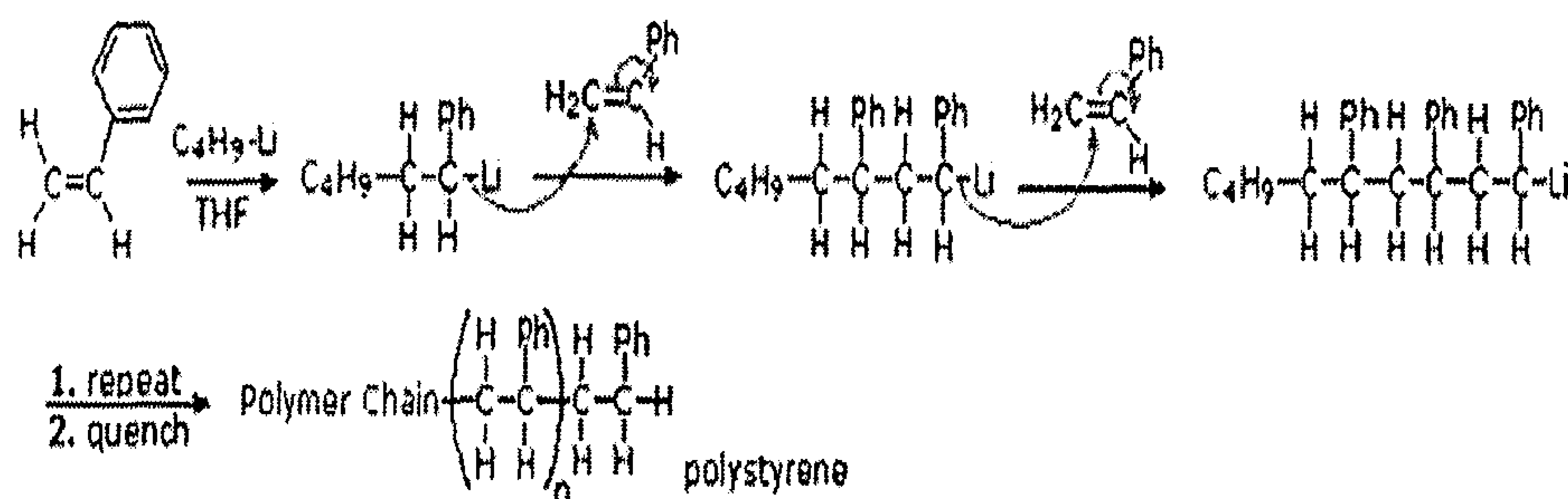


ويمكن بلمرة المونوميرات الحاملة لمجموعات كاتيونية ثابتة مثل الألكيل، الفينيل phenyl، والفينيل vinyl بالعمليات الكاتيونية. ومن المعتاد البدء عند درجة حرارة منخفضة فى محلول كلوريد الميثيل، والأحماض القوية مثل حامض $HClO_4$ ، أو أحماض لويس والتى تحتوى على كميات قليلة من الماء حيث تعمل كمواد بادئة للتفاعل. وعند

درجات الحرارة المنخفضة نجد أن تفاعلات أنتقال السلسلة تكون نادرة فى عمليات البلمرة هذة ، وبالتالى تكون البوليمرات الناتجة خطية ونظيفة تماماً(أى غير متفرعة).

3 - **بلمرة نمو السلسلة الأنيونية:** Anionic Chain-Groth polymerization

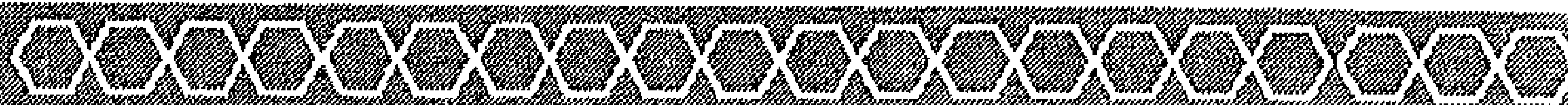
يتسبب معالجة محلول THFالبارد مع 0،001 مكافىء من ن- بيوتيل ليثيوم بلمرة على الفور. وهو مثال للبلمرة الأنيونية(الآيون سالب) ، وتوضح المعادلات التالية مسار التفاعل. ويمكن إنهاء نمو السلسلة بالماء، أو بثانى أوكسيد الكربون، ومن النادر حدوث أنتقال السلسلة. وتعتبر المونوميرات التى لديها مكونات أستبدالية آنيونية ثابتة مثل الفينيل phenyl السيانو ، أو الكربونيل ، هى فقط الأرضية الجيدة لهذة التقنية من البلمرة . والكثير من البوليمرات الناتجة تكون ايزوتاكتيكisotactic كبيرة فى تركيبها ولها درجة عالية من البلورية.



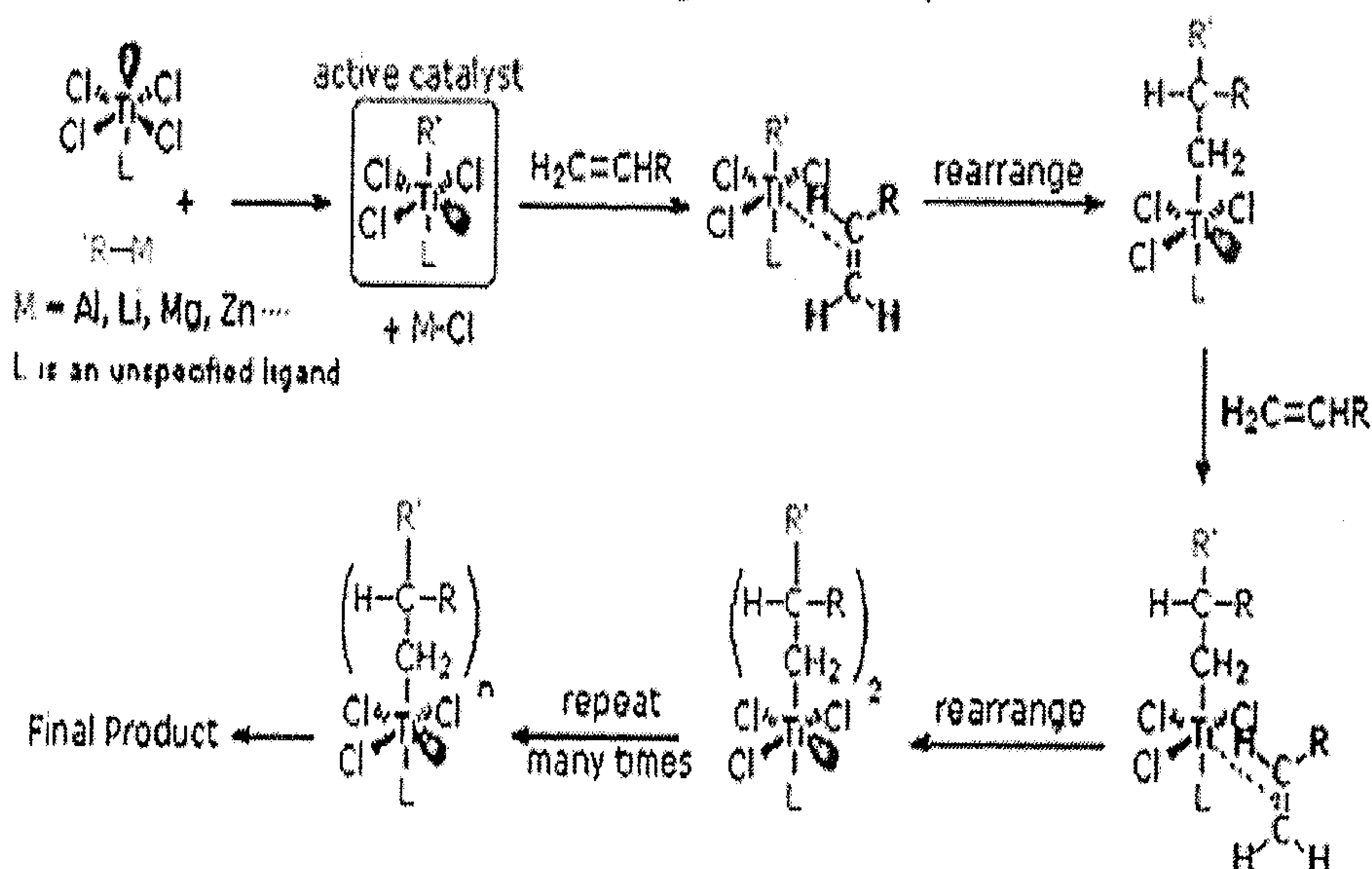
وتتضمن الأجناس التى أستخدمت لبدء البلمرة الآنيونية المعادن القلوية، والأميدات القلوية، وألكيل ليثيوم، ومصادر الكترونية متنوعة. ومن الناحية العملية تستخدم البلمرة الانيونية لأنتاج الصمغ الفائق الجودة وهذة المادة عبارة عن مركب 2 – ميثيل سيانوأكريلات ورمز الكيميائى $CH_2=C(CN)CO_2CH_3$. وعند تعرضة للماء فإن الأمينات أو nucleophiles الأخرى تحدث البلمرة السريعة لهذا المونومير.

4 -**البلمرة بالعامل المساعد زيجلر- ناتا:**

تم تطوير طريقة نوعية فراغية عالية الكفاءة للبلمرة بالعامل المساعد بواسطة كارل زيجلر(المانى) وجوليو ناتا(إيطالى) خلال حقبة الخمسينيات من القرن العشرين، حيث



أتاحت هذة الطريقة وللمرة الأولى تخليق بولى إيثيلين عالى الكثافة غير متفرع عالى الوزن الجزيئى، كما أمكن الحصول معملياً على المطاط الطبيعى من الأيزوبرين، وأمكن التحكم فى الشكل التركيبى للبوليمرات من أطراف الألكينات alkenes مثل البروبين (على سبيل المثال، بوليمرات ايزوتاكتيك isotactic وسينديوتاكتيك syndiotactic النقية). وفى حالة الأيثيلين تحدث البلمرة السريعة عند الضغط الجوى وعند درجات حرارة منخفضة إلى متوسطة لتعطى بولى إيثيلين عالى الكثافة قوى وأكثر بلورية عن البلمرة بالجذور الحرة (كما هو الحال فى البولى إيثيلين منخفض الكثافة). ويتم تحضير العامل المساعد زيجلر - ناتا بتفاعل هاليدات معادن أنتقالية معينة مع مركبات متفاعلة عضوية معدنية organometallic reagents مثل ألكيل ألومونيوم، مفاعلات ليثيوم وزنك. ويتكون العامل المساعد بتفاعل ثلاثى إيثيلين الومونيوم مع رابع كلوريد التيتانيوم. كما أمكن استعمال معادن أخرى بكفاءة مثل الفانديوم والزركونيوم. ويوضح المخطط التالى آلية واحدة لهذا التفاعل



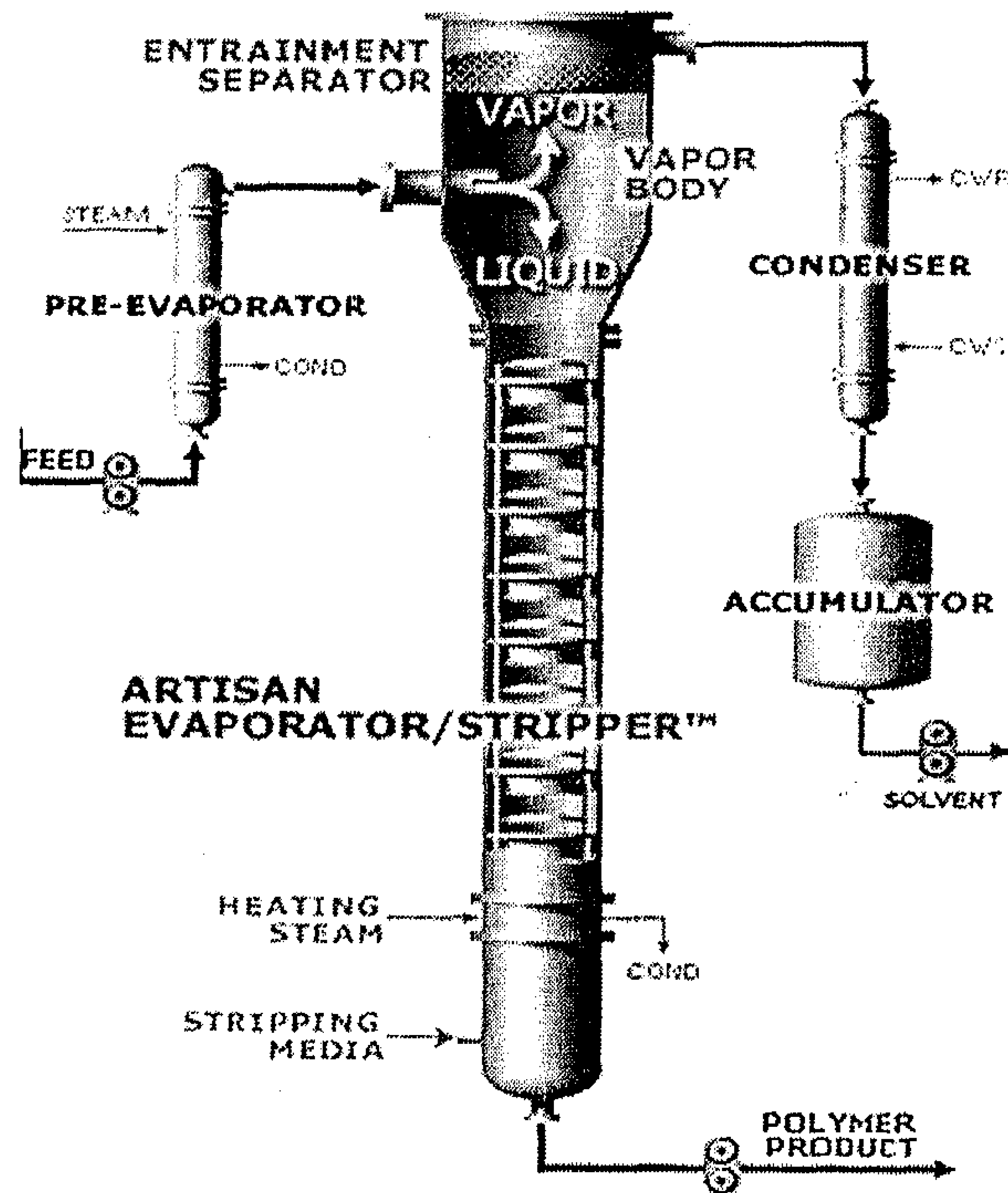
الطرق الأساسية لبلمرة البوليمرات:

لقد طورت العديد من التكنولوجيات لبلمرة المونوميرات المختلفة سواء تلك المستخدمة فى إنتاج بوليمرات الأضافة أو البوليمرات التكثيفية، وقد وجدت ظروف مناسبة لبلمرة عدد كبير من المونوميرات المكونة للبوليمرات الهامة صناعياً، وكل نوع من التكنولوجيا يعتبر مناسب لنوع معين من البوليمرات، وملائمة أيضاً لأنتاج بوليمر لأستخدام معين. وتتباين نقاوة البوليمر المنتج من تكنولوجيا إلى أخرى. وتقسم عادة الظروف حسب تجانس وسط البلمرة، فإما أن تكون البلمرة متجانسة، أو غير متجانسة، وكل نوع منها يتضمن عدد من عمليات البلمرة. ويقصد بالبلمرة المتجانسة وجود كل من البوليمر والمونومير والعامل المساعد (البادىء) فى طور واحد، أما فى حالة وجود أكثر من طور فى وسط البلمرة، فتسمى مثل هذة البلمرة بالبلمرة غير المتجانسة.

بلمرة الكتلة: Mass or Bulck Polymerization

يتضمن هذا النوع بلمرة المونومير النقى فى وجود البادىء، وسوف نتعرض فى السطور التالية إلى أنظمة البلمرة التى يكون فيها البوليمر ذائباً فى المونومير. وفى هذة الحالة يبقى وسط البلمرة متجانساً خلال عملية البلمرة. وتتصف هذة الأنظمة من البلمرة ببساطة المعدات المستخدمة ونقاوة البوليمر. وتنتج حسب هذة التكولوجيا بعض البوليمرات على النطاق الصناعى مثل البولى ستيرين وبعض كوبوليمراتة وبولى ميثيل ميثا أكريلات. وتوجد بعض الصعوبات التقنية فى هذة الطرق من البلمرة مثل صعوبة تبريد مزيج البلمرة، والسيطرة على درجة حرارة التفاعل، لأن معظم تفاعلات البلمرة هى تفاعلات طاردة (باعثة) للحرارة، وخاصة تفاعلات بلمرة مونوميرات الفينيل، ويرجع سبب ذلك إلى أنة عندما يتحول قسم من المونومير إلى البوليمر تزداد لزوجة وسط البلمرة إلى الحد الذى يصبح فية تحريك المزيج صعباً. ويؤدى ذلك بدورة إلى إرتفاع درجة الحرارة عند نقاط معينة مما ينتج عنة تفكك البوليمر وإلى نقصان وزنة الجزيئى. وقد تؤدى إلى حدوث تفاعلات جانبية مثل تفاعلات السلسلة إلى المونومير وإلى البوليمر مسببة تكوين بوليمر متفرع. ولغرض تفادى هذة الصعوبات تجرى بلمرة الكتلة بنسب تحويل منخفضة نسبياً بحدود 30 – 60 %. وإن البوليمر المتبقى إما أن تكمل بلمرتة فى مرحلة لاحقة أو يفصل من البوليمر ويعاد بلمرتة.

إن بلمرة المونومير على مرحلتين تتم كالأتى:تجرى بلمرة المونومير مضافاً إلية البادىء، إن أستوجب وجودة إلى نسب تحويل منخفضة، ثم تجرى إكمال بلمرة المونومير المتبقى على هيئة طبقات رقيقة يسهل أنتقال الحرارة منها، وذلك إما بضخ المزيج اللزج خلال شبكة من الأنابيب الرفيعة، أو تسقط على هيئة كرات من برج مرتفع. ففى الحالة البولى ستيرين مثلا تجرى بلمرة المونومير فى المرحلة الأولى إلى نسبة تحويل تبلغ 23 – 30 % فى مفاعل يحيط بة غلاف للتبريد يجرى فية سائل التبريد. وعند درجة حرارة تبلغ 90م5 يسقط هذا المزيج من أعلى برج يبلغ ارتفاعة ستة أمتار وقطرة 75سم مزود بملفات للتسخين والتبريد بغرض السيطرة على درجة حرارة البرج. ويتم فى هذا البرج المحافظة على درجة الحرارة بحيث لاتتعدى درجة غليان البولى ستيرين(140م^{5}) إلى أن تبلغ نسبة التحويل نسبة عالية. ففى هذة المرحلة(الجزء السفلى من البرج) تصل درجة الحرارة إلى 200م^{5} حيث يكون البولى ستيرين الناتج على هيئة مصهور يتجمع فى أسفل البرج والذى بدورة يسحب بواسطة باثقات خاصة تحول البوليمر إلى حبيبات البولى ستيرين الجاهزة للتصنيع.



شكل (50) نظام إذابة البوليمر بالمذيب واستخلاصة.

وقد تجرى بلمرة الكتلة فى نظام يتألف من عدد من المفاعلات المربوطة مع بعضها تتخللها وحدات للتبريد. وفى هذة العمليات تزداد نسبة التحويل تدريجياً إلى أن تبلغ الحد المرغوب فية. وتوجد فى الوقت الحاضر عمليات صناعية لبلمرة الكتلة المستمرة للبولى ستيرين، ويتم فيها إضافة نسبة قليلة من مذيب مناسب إلى وسط البلمرة مثل الطولوين أو أليل بنزين، بغرض تقليل لزوجة مزيج البلمرة ولبلوغ نسبة تحويل عالية نسبياً. وفى المراحل الأخيرة من البلمرة يبقى البوليمر المتبقى تحت ضغط مخلخل يبلغ 70 سم زئبق بغرض زيادة نسبة التحويل.

جدول (20)

مقارنة بين عمليات إنتاج البولى ستيرين بواسطة بلمرة الكتلة المستمرة والبلمرة فى العالق بالطريقة المتقطعة.

وجة المقارنة	بلمرة الكتلة	البلمرة فى العالق
أ- الناحية الأقتصادية: تكاليف المواد الأولية /التشغيل والسيطرة/التلوث	رخيصة/سهلة/قليل جداً	مكلفة وخاصة المواد العالقة والبادئات فيها الكثير من المشاكل ويحدث تلوث كثير فى الماء المستخدم كوسط عالق.
مواصفات الإنتاج: الشفافية/ ثبات المواصفات	ممتاز ثابتة	متوسطة بسبب تلوث البوليمر بالمواد العالقة والبادئات تتغير من وجبة لأخرى.
ج- الناحية التقنية: تغير مواصفات الإنتاج	ترافق العملية صعوبات فى المزج والتحريك وأنتقال الحرارة بسبب اللزوجة العالية. صعبة.	ترافق العملية صعوبات متعلقة بغسل وتنظيف البوليمر من المواد العالقة. سهلة.



وتعتبر بلمرة الكتلة بالنسبة لتحضير البوليمرات التكثيفية أبسط نسبياً مما فى حالة بلمرة الأضافة ويعود سبب ذلك إلى أن تفاعلات التكثيف تبعث حرارة قليلة نسبياً، وبالتالى تكون مشكلة التبريد وأنتقال الحرارة بسيطة وسهلة نسبياً. والذى يحدث عادة هو تسخين مزيج البلمرة بغرض بلوغ درجة الحرارة المناسبة للبلمرة التكثيفية. ومن ناحية أخرى نجد أن معدل الزيادة فى لزوجة مزيج البلمرة يكون أقل بكثير مما فى حالة بلمرة الأضافة وذلك لأن فى البلمرة التكثيفية يزداد الوزن الجزيئى للبوليمر زيادة ملحوظة عند المراحل النهائية من البلمرة، أى عند نسبة التحويل العالية جداً. غير أنة فى بلمرة الأضافة يتكون البوليمر ذى الوزن الجزيئى العالى عند المراحل الأولى من البلمرة لذلك تزداد لزوجة مزيج البلمرة منذ بداية تفاعل البلمرة. ويستفاد عادة فى البلمرة التكثيفية من النواتج العرضية المرافقة لتفاعل البلمرة فى السيطرة على درجة حرارة البلمرة وذلك بالسيطرة على سرعة تبخيرها وإزالتها من مزيج البلمرة. إن جميع هذة العوامل تجعل السيطرة على بلمرة الأضافة الكتلية أصعب بكثير من السيطرة على البلمرة التكثيفية الكتلية. بعض أنواع بلمرة الكتلة كما فى حالة بلمرة الكتلة للبولى ميثيل ميثا أكريلات وبولى ميثيل أكريلات والبولى ستيرين يلاحظ فى مرحلة متقدمة من التفاعل زيادة مفاجئة فى سرعة البلمرة والوزن الجزيئى وتعزى هذة الظاهرة إلى التعجيل الذاتى.



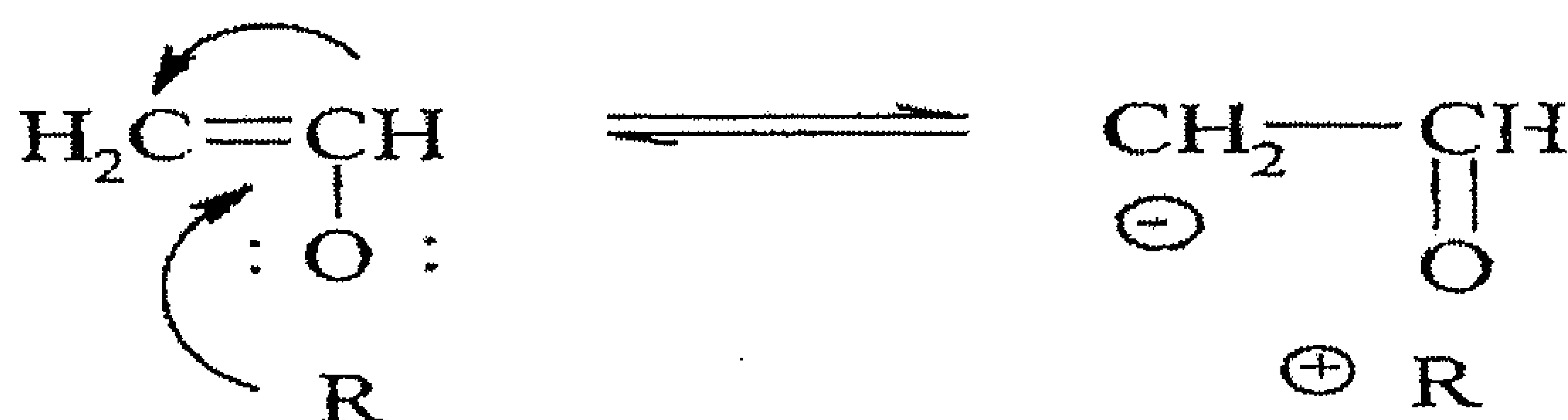
الفصل الثامن

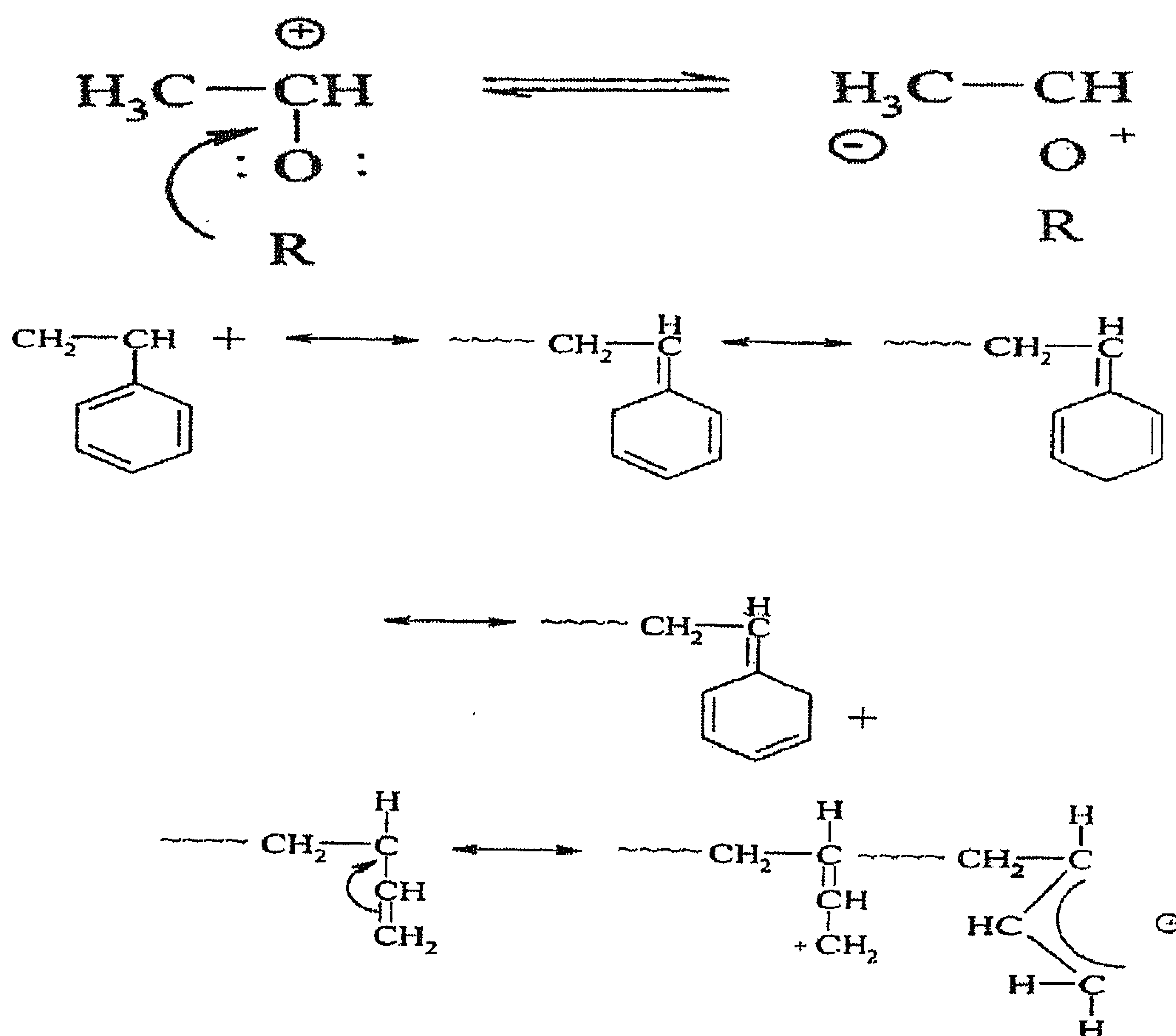
البلمرة الآيونية

Ionic Chain Growth Polymerization

مقدمة: تتضمن البلمرة الآيونية تكوين مراكز فعالة موجبة كاتيونية أو سالبة آنيونية وتسمى هذة الآيونات فى الكيمياء العضوية بآيونات الكربونيوم carbonium ions أوآيونات الكربونيون carbonion ions على التوالى. وتشتمل مرحلة البدء الآيونية أنتقال آيون أو مزدوج آيونىion pair أحدهما يكون هو المركز الفعال أو الآيون النامى، ويسمى الأخر بالآيون المرافق ion counter الذى يبقى عادة بالقرب من الآيون النامى، وللآيون المرافق تأثير كبير على سرعة البلمرة الآيونية. أما مرحلة التكاثر فتتضمن توغل المونومير بين المزدوج الآيونى وإضافتة إلى المركز الفعال النامى مكوناً مركزاً فعالاً جديداً. وتمتاز مرحلة التكاثر فى هذة البلمرة بسرعتها الفائقة وتكوين السلاسل البوليمرية الطويلة فى فترة قصيرة من الزمن، أما مرحلة الأنتهاء هنا فلا تحدث مطلقاً بطريقة ازدواج الآيونات coupling كما هو الحال فى البلمرة ذات النمو المتسلسل بواسطة الجذور الحرة.

أولاً: البلمرة الكاتيونية: يجب أن تكون المونوميرات المستعملة فى البلمرة الكاتيونية لها قابلية على تكوين آيون الكربونيوم الثابت، ويتطلب ذلك وجود مجموعة أو مجاميع واهبة للألكترونات فى موقع ملائم من الجزيئة، بحيث تقلل من شحنة الآيون الموجب. ويأتى ثبات الآيون الآيون الموجب عن طريق الحث، وكذلك عن طريق التراكيب الرنينية كما يلى:

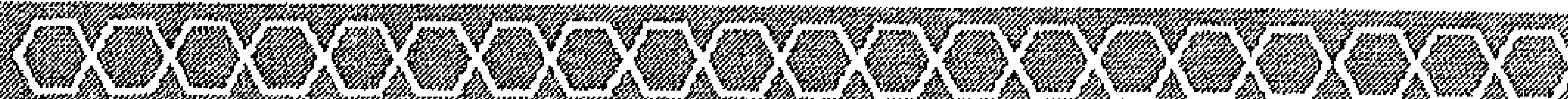


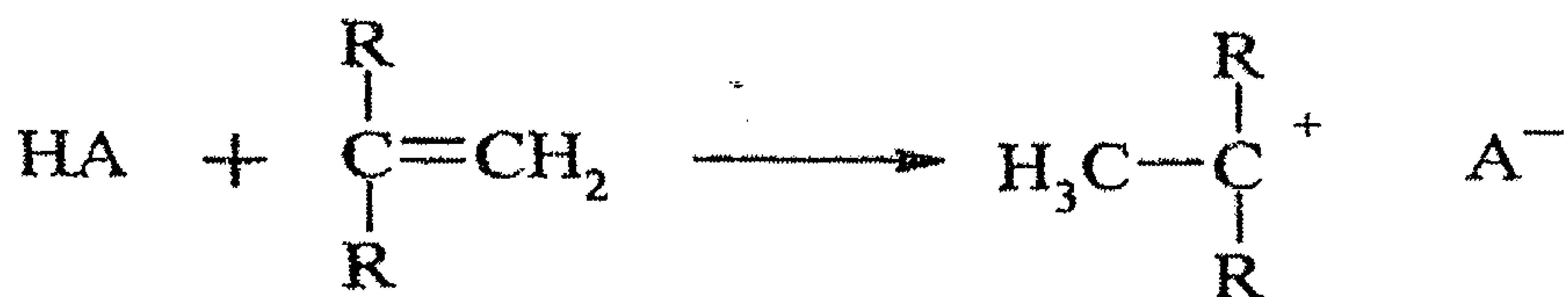


المواد البادئة المستخدمة فى البلمرة الكاتيونية:

تستخدم لبدء تفاعلات البلمرة الكاتيونية أنواع مختلفة من المواد البادئة initiators القادرة على بلمرة المونوميرات التى تحتوى على مجموعات معوضة واهبة للألكترونات وهى كما يلى:

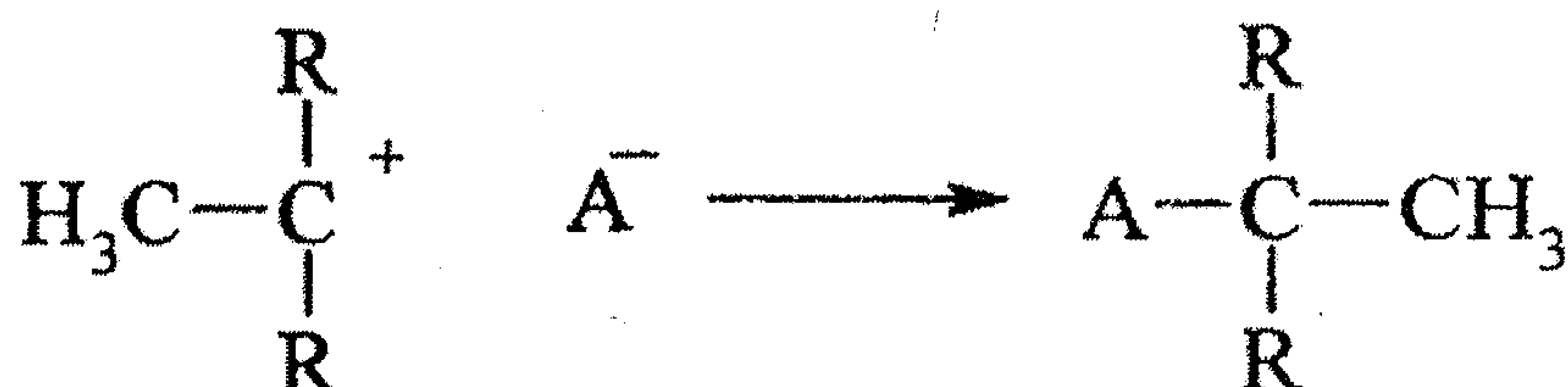
1 - **الأحماض البروتونية:** تستخدم بعض الأحماض البروتونية لبدء قسم من تفاعلات البلمرة الكاتيونية وذلك بإضافة بروتون إلى جزيئة الأولفين. ويجب أن يكون الحامض المستخدم قوياً كالأحماض المعدنية مثلاً. ويجب أن يكون الآيون السالب المرافق للبروتون فى جزيئة الحامض نيوكلوفيل ضعيف، وسوف يؤدى الآيون السالب المرافق إلى إنهاء تفاعل البلمرة بأرتباطة مع المركز النامى برابطة تساهمية قوية كما يلى:





مزدوج أيوني Ion pair

وإذا كان الآيون السالب(A) باحث قوى عن النواة فسوف يحدث التفاعل التالى:



ولذا يستبعد استخدام الأحماض الهالوجينية لهذا الغرض ، وذلك لميل الهاليد السالب الذى يعتبر قوياً في البحث عن النواة. ومن الأحماض المستخدمة لهذا الغرض حامض فوق كلوريك Percloric acid وحامض الكبريتيك وحامض الفوسفوريك ، إلا أن الوزن الجزيئى الناتج بإستخدام هذة المواد البادئة يكون منخفضاً نسبياً ومفيداً فى بعض التطبيقات الصناعية المحدودة كمواد مضافة للجازولين وفى وقود الديزل وكمواد طلائية ومركبات صمغية.

2 – **احماض لويس:** تستخدم أحماض لويس المختلفة لبدء تفاعلات البلمرة الكاتيونية واهم هذة المواد البادئة هى:

1 . كلوريد الألومونيوم اللامائى
2. ثالث فلوريد البورون BF3
3 . كلوريد القصدير $SnCl_4$
4 . كلوريد الخارصين $ZnCl_2$
5 . بروميد التيليريوم $TiBr_4$

وهذ المواد البادئة فعالة لبلمرة العديد من المونوميرات فى درجات حرارة منخفضة ، وتساعد على تكوين بوليمرات ذات أوزان جزيئية عالية ومن البوليمرات الصناعية الهامة التى تحضر بهذة المواد البادئة المطاط البيوتيلى والبولى ايزوبرين.

3 – **العوامل المساعدة الأخرى:** منها اليود وآيون النحاسيك وآيون الأوكسونيوم، وبعض الأشعاعات ذات الطاقة العالية.

بعض البوليمرات الصناعية المحضرة بالبلمرة الكاتيونية:

من أهم البوليمرات التي تحضر بواسطة البلمرة الكاتيونية على النطاق الصناعي:

البولي ايزوبرين المعروف بإسم مطاط الأيزوبرين، والبولي ايزوبيوتين ويعرف تجارياً بإسم المطاط البيوتيلي. وتتم بلمرة الأيزوبيوتين في وجود عوامل مساعدة من النوع المستخدم في تفاعل فريدل كرافت مثل كلوريد الألومونيوم $AlCl_3$ ويعتمد الوزن الجزيئي الناتج للبوليمر في البلمرة الكاتيونية على درجة حرارة البوليمر:في درجات الحرارة العالية تحدث تفاعلات انتقال السلسلة النامية إلى المونومير بنسبة عالية لذلك يتكون بوليمر له وزن جزيئي منخفض نسبياً. وعند إجراء بلمرة الأيزوبيوتين بإستخدام كلوريد الألومونيوم أو ثالث كلوريد البورون كعوامل مساعدة عند درجة حرارة تتراوح مابين صفر – 50م^5 يكون الوزن الجزيئي للبوليمر الناتج في حدود 3000 ويكون مادة لزجة تضاف إلى زيوت التشحيم أو إلى وقود الديزل.

وعند إجراء البلمرة في درجات حرارة منخفضة تصل إلى 110 م^5 فإن معدل سرعة أنتقال السلسلة تكون أبطأ من تفاعلات مرحلة التكاثر ولذلك يتكون بوليمر ذو وزن جزيئي عال جداً يصل إلى مئات الألاف.

البلمرة الآنيونية

عندما تكون المراكز الفعالة أنيونات تسمى البلمرة في هذة الحالة البلمرة الآنيونية، وهي تشترك مع البلمرة الكاتيونية في العديد من الخواص.

الخواص المشتركة بين البلمرة الآنيونية والبلمرة الكاتيونية:

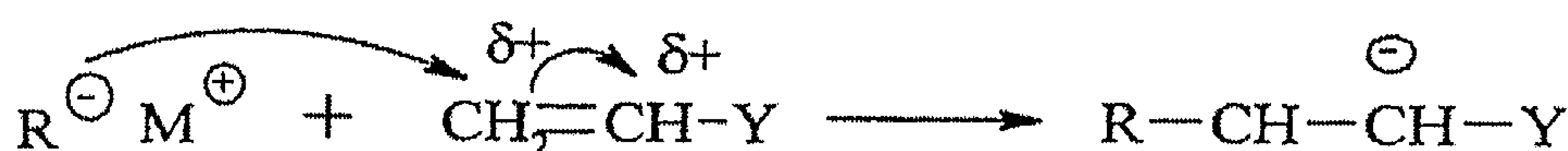
1 – طبيعة المركز الفعال الذي يكون مزدوج آيوني في معظم الحالات وأعتماد سرعة البلمرة أعتماداً كبير على مدى تقارب جزيئي المزدوج الآيوني من بعضها.

2 – ظروف البلمرة وتقنياتها متشابهة حيث أن البلمرة الآنيونية تجرى في المحاليل أو في المونومير ذاتة(بلمرة الكتلة) كما في البلمرة الكاتيونية.

3 – سرعة التفاعل العالية جداً.

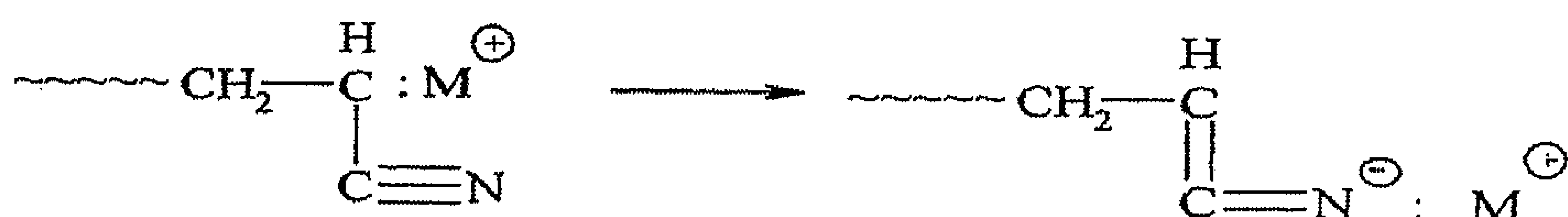
المونوميرات المناسبة للبلمرة الأنيونية:

يجب أن تكون مونوميرات الفينيل القابلة للبلمرة الانيونية تحتوى على مجموعات معوضة وساحبة للألكترونات فى المواقع المناسبة من الجزىء، بحيث أنها تقلل من الكثافة الألكترونية للشحنة السالبة المتكونة على الكربون المجاور للمجموعة المعوضة عن طريق الحث وعن طريق الرنين، ومن ناحية أخرى فإنها تساهم فى تسهيل هجوم الكاشف النيوكليوفيلى أى الباحث عن النواة وتكوين المزدوج الآيونى، وذلك بسبب الأستقطاب الذى يحدث فى جزيئة الفينيل، ومن المجموعات الساحبة للألكترونات مجموعة النيتريل (CN)، ومجموعة الكربونيل (–C=O–) الموجودة فى جزيئات الألدهيد أو الكيتونات أو الأسترات أو الأحماض الكربوكسيلية أو الأميدات. ويمكن أن تكون الجزيئة المعوضة كما يلى:



المزدوج الأيوني

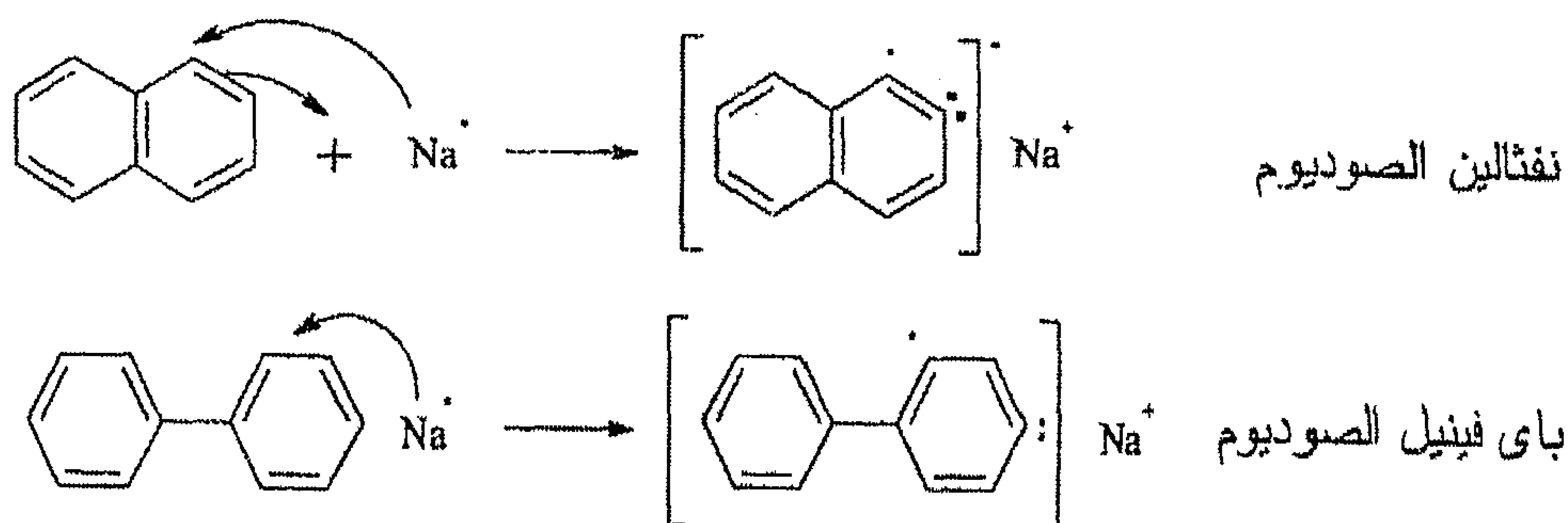
فلو فرضنا أن المونومير هو أكريلونتريل($CN-CH_2=CH$) فإن السلسلة النامية للبوليمر ستكون كما يلى:



المواد البادئة المستخدمة فى البلمرة الأنيونية:

أولاً: الفلزات القلوية: يستخدم لهذا الغرض بعض العناصر القوية مثل الصوديوم على سبيل المثال. وتبدأ البلمرة الآنيونية بإنتقال الألكترون من الفلز القلوى إلى المونومير فى وجود بعض المركبات الأروماتية المتعدد الحلقات مثل النفثالين أو الباى فينيل

biphenylوغيرها ، حيث ينتقل الألكترون فى البداية من المعدن إلى المركب الأروماتى مكوناً الأنيون والجذر الحر فى نفس الجزيئة (aromatic free radical anion) مثل نفثالين الصوديوم(تفاعل 1)، وباى فينيل الصوديوم(2).



وكثيراً ماتستخدم المعادن القلوية كمواد بادئة بعد إذابتها فى الأمونيا المسالة.

ثانياً:الكيلات الفلزات: يمكن أستخدام عدد كبير من المركبات العضوية المعدنية لبدء تفاعلات البلمرة الآنيونية، وأكثر هذة المركبات استعمالاً هى الألكيلات الفلزية مثل بيوتيل الليثيوم وتراى فينيل ميثيل الصوديوم.

ثالثاً:أميدات الفلزات: تعد أميدات الفلزات من أكثر العوامل المساعدة استعمالاً للبلمرة الآنيونية، ومن أهم الأميدات المستعملة أميد الصوديوم وأميد البوتاسيوم فى الأمونيا المسالة.

بعض البوليمرات الصناعية المحضرة بواسطة البلمرة الآنيونية:

تستخدم هذة الطريقة فى تحضير العديد من البوليمرات الهامة صناعياً منها: بولى بيوتادايين، والبولى ايزوبرين، ومركبات كربونيل خاصة، وكذلك راتنج الأسيتال والتى تمتاز بصفات ميكانيكية ممتازة ولذلك أصبحت تحل محل العديد من المعادن فى الكثير من الأستخدامات الهندسية، ولذلك فهى تعرف بإسم البلاستيكات الهندسية. وتنتج راتنجات الأسيتال من بلمرة الفورمالدهيد أو الثلاثى أوكسان وهو مركب حلقى يتكون من ارتباط ثلاثة جزيئات من الفورمالدهيد.

العوامل المؤثرة على البلمرة الآيونية:

أ- تأثير درجة الحرارة: تجرى البلمرة الآيونية سواء أنيونية أو كاتيونية بشكل عام عند درجات حرارة منخفضة جداً تحت الصفر المئوى، ومما يسهل البلمرة فى درجات الحرارة المنخفضة أن معظم طاقات التنشيط لمثل هذة التفاعلات الآيونية منخفضة، وفى بعض الحالات تكون لها طاقات تنشيط سالبة. كما أن إرتفاع درجة الحرارة تزيد من سرعة تفاعلات الأنتهاء، أى أنها تتفوق على سرعة تفاعلات التكاثر، وبالتالى يتكون بوليمر منخفض الوزن الجزيئى. ولقد ثبت أنة مع زيادة درجة الحرارة تزداد سرعة تفاعلات أنتقال السلسلة النامية إلى المونومير، أو إلى المذيب، وبالتالى تخفض الوزن الجزيئى للبوليمر. كما وجد أن لدرجة الحرارة تأثير كبير على التنظيم الفراغى للبوليمر الناتج، فكلما إنخفضت درجة الحرارة، كلما كان البوليمر أكثر أنتظاماً من الناحية الفراغية.

ب- تأثير المذيب: لقطبية المذيب المستخدم تأثير كبير على سرعة البلمرة، وعلى الوزن الجزيئى للبوليمر الناتج. ويرجع السبب فى ذلك إلى طبيعة المراكز الفعالة فى البلمرة الآيونية، لأن المراكز الفعالة فى أغلب الأحيان تكون مزدوجات آيونية وهذة المزدوجات الآيونية لاتكون فعالة فى البلمرة الآيونية مالم ينفصلا عن بعضهما ويتم ذلك بواسطة جزيئات المذيب.

ج- تأثير الآيون المرافق: للآيون المرافق تأثير كبير على سرعة البلمرة الآيونية فكلما ازدادت قوة أرتباطة مع الآيون النامى كلما قلت سرعة التكاثر، فعند البلمرة الكاتيونية مثلاً الأستيرين بإستخدام اليود كمادة بادئة تارة وحامض البيركلوريك تارة أخرى، وذلك بإستعمال المذيب 1،2 - داى كلوروإيثان2،1 -dichloroethane عند درجة حرارة 25م^{5} فى الحالتين، وجد أن قيمة ثابت سرعة البلمرة تكون 0،003 و17 على التوالى.

الفصل التاسع

البلمرة الحلقية

Ring Opening Polymerization

مقدمة: يتم تحضير الكثير من البوليمرات بطرق تتضمن فتح التراكيب الحلقية وهذة البوليمرات يتم تصنيفها أحياناً ضمن بوليمرات الأضافة لعدد من الاسباب منها: عدم تكوين نواتج ثانوية لتفاعل البلمرة ولكونها تتبع ميكانيكيات بلمرة الأضافة. وقد تصنف هذة البوليمرات ضمن البوليمرات التكثيفية لوجود مجموعات رابطة بين الوحدات التركيبية، كما وجد أن قابلية بلمرة هذة المونوميرات تحددها ثلاثة عوامل أساسية.

العوامل المحددة لبلمرة مونوميرات البلمرة الحلقية:

1 - مدى فاعلية المجموعات الدالة فى الحلقة: إن فاعلية المجموعات الدالة فى المركبات الحلقية لا تختلف كثيراً عن فعاليتها فى المركبات العضوية غير الحلقية المناظرة لها، إلا أن الشكل الحلقى للجزيئة يؤدى إلى بعض الفروق.

2 - العامل الحفاز: لايختلف دور العامل الحفاز أو العامل البادىء كثيراً عن دور العوامل الحفازة والمواد البادئة فى تحضير البوليمرات التكثيفية، أو بوليمرات الأضافة.

3 - تأثير حجم الحلقة ومدى ثباتها: لحجم الحلقة فى المونومير تأثير كبير على فعاليتها، وبشكل عام تكون المونوميرات الحلقية القلقة قليلة الأستقرار وأسهل بلمرة من التراكيب الحلقية المستقرة. ويمكن القول إن قابلية المونوميرات الحلقية للبلمرة تكون عالية بالنسبة للمونوميرات الثلاثية الحلقات، ويلى ذلك المونوميرات الرباعية الحلقة والمركبات الحلقية المتكونة من 8 - 11 ذرة. أما المونوميرات الخماسية والسداسية وحتى السباعية منها إلى حد ما، فإنها تعتبر مركبات مستقرة ويصعب بلمرتها عن طريق فتح حلقاتها.

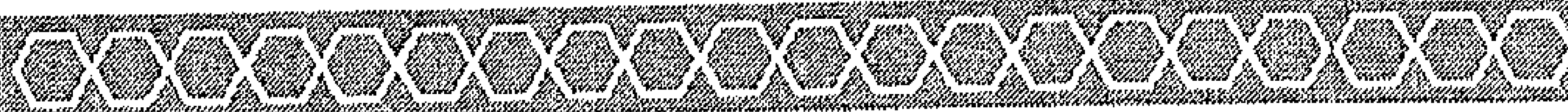
جدول رقم (21) بعض المونوميرات الحلقية وبوليمراتها.

تركيب البوليمر	التركيب الكيميائى للمونومير	المونومير الحلقى
اللاكتون	$O-(CH_2)x-\overset{O}{\overset{\|}{C}}$	$-[O-(CH_2)x-\overset{O}{\overset{\|}{C}}]_n-$
اللاكتام	$HN-(CH_2)x-\overset{O}{\overset{\|}{C}}$	$-[\underset{H}{N}-(CH_2)x-\overset{O}{\overset{\|}{C}}]_n-$
الأيثير الحلقى	$(CH_2)x - O$	$-[(CH_2)x-O]_n-$
الأحماض اللامائية الحلقية	$\overset{O}{\overset{\|}{C}}-(CH_2)x-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O$	$-[\overset{O}{\overset{\|}{C}}-(CH_2)x-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O]_n-$

ولاتتبلمر الأوليفينات الحلقية عن طريق الرابطة الفينيلية بسبب الأعاقة الفراغية، ولكن يمكن لبعض الالكينات الحلقية القيام بالبلمرة بطريقتين هما:

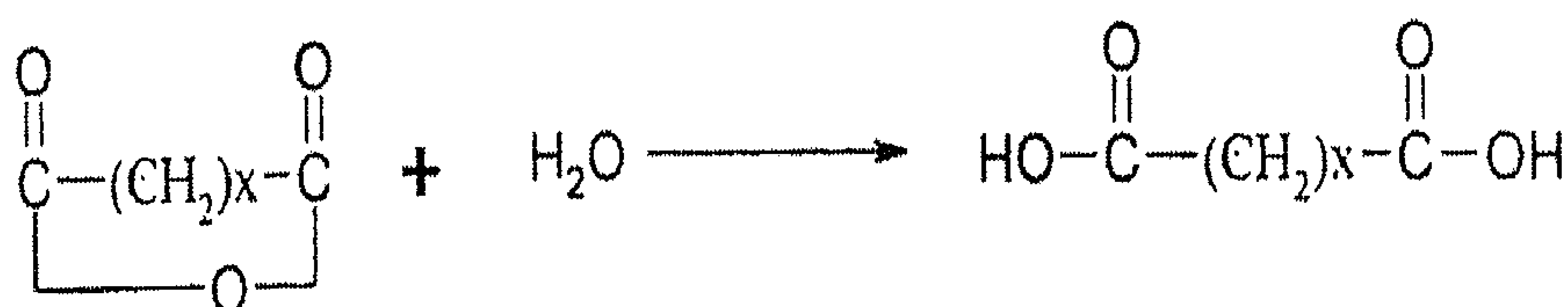
1 - عن طريق الأضافة إلى الرابطة المزدوجة أى فتح الرابطة المزدوجة.

2 - عن طريق أنفتاح الحلقة Ring Opening Polymerization حيث أن القوة الدافعة للبلمرة فى هذة المونوميرات تأتى بسبب التوتر أو الشد الموجود فيها، مما يجعلها غير مستقرة وفعالة للغاية.



ميكانيكية البلمرة بفتح حلقات المونوميرات:

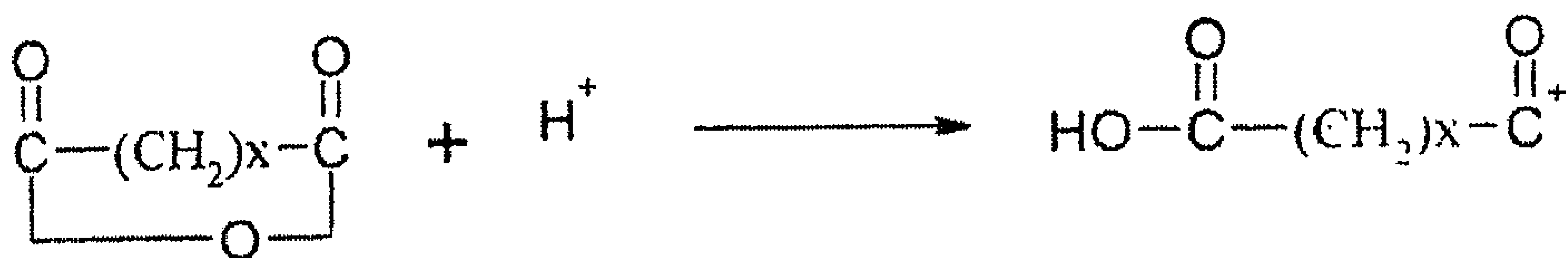
يمكن بلمرة المونوميرات الحلقية بإستعمال البادئات الآيونية أو الجزيئية، ومعنى ذلك أن العامل المساعد المستعمل قد يكون مركباً آيونياً أو جزيئياً متعادلاً، وهذا يكون مركز فعال قادر على إضافة المزيد من المونوميرات الحلقية كما يلى:



المركز الفعال الجزيئى



مركز فعال آنيونى



مركز فعال كاتيونى

ومن العوامل الآيونية الكثيرة الأستعمال فى بلمرة المونوميرات الحلقية:الصوديوم، و الماء. $(BF_3)-(H)-(OR)-(OH)$

ولقد وجد أن المواد البادئة الآيونية أكثر فعالية من المواد البادئة الجزيئية، وبالتالى يقتصراستعمال المواد الأخيرة على بلمرة المونوميرات الحلقية الفعالة جداً. ويلاحظ أن العوامل المؤثرة على البلمرة الآيونية للمركبات الحلقية هى نفس العوامل فى البلمرة الآيونية لمونوميرات الفينيل كتأثير المذيب والآيون المرافق ودرجة الحرارة. وهناك تشابه كبير بين ميكانيكية بلمرة المونوميرات الحلقية وبين ميكانيكيتى البلمرة ذات النمو المتسلسل، والبلمرة ذات النمو التدريجى. فتشبة الأولى من حيث إضافة المونومير على

المركز الفعال المتكون فى مرحلة البدء، كما أن البلمرة تتضمن المراحل الثلاثة للبلمرة ذات النمو المتسلسل. أما تشابة ميكانيكيتها لميكانيكية البلمرة التكثيفية فيكمن فى اعتماد الوزن الجزيئى للبوليمر على زمن البلمرة فى معظم حالات بلمرة المونوميرات الحلقية، أى أن الوزن الجزيئى للبوليمرات يزداد تدريجياً وببطء خلال عملية البلمرة.

بلمرة الأيثيرات الحلقية:

تعتبر الرابطة الأيثيرية من الأرتباطات القوية، ولذا تعتبر هذة المركبات من قواعد لويس لوجود مزدوجتين الكترونيتين غير مشتركة فى تكوين الروابط. وتقتصر بلمرة هذة المركبات من الناحية العملية على المونوميرات الثلاثية الحلقة والرباعية الحلقة. أما الأيثيرات الخماسية الحلقة فلا تتبلمر بسهولة. وإذا كانت الأيثيرات الخماسية الحلقة استبدالية أو سداسية الحلقات فهى لاتتبلمر على الأطلاق.

البلمرة الآنيونية للأيثيرات الحلقية:

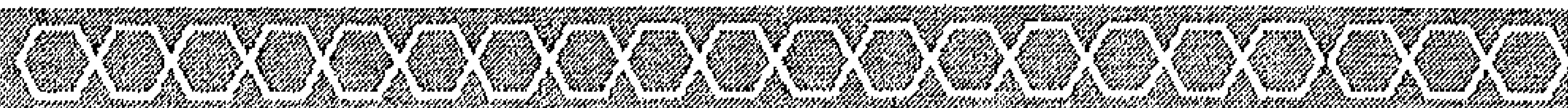
تعتبر بلمرة الأيثيرات الحلقية هامة جداً من الناحية الصناعية وأكثرها أهمية هى بلمرة: أوكسيد الأيثيلين– بلمرة أوكسيد البروبيلين وهما يتبلمران آنيونياً بإستخدام مواد بادئة مثل: الهيدروكسيدات، والألكوكسيدات، وبعض أكاسيد الفلزات، وبعض المركبات العضوية المعدنية، وبعض القواعد الأخرى.

حساب درجة البلمرة عند زمن معين t:

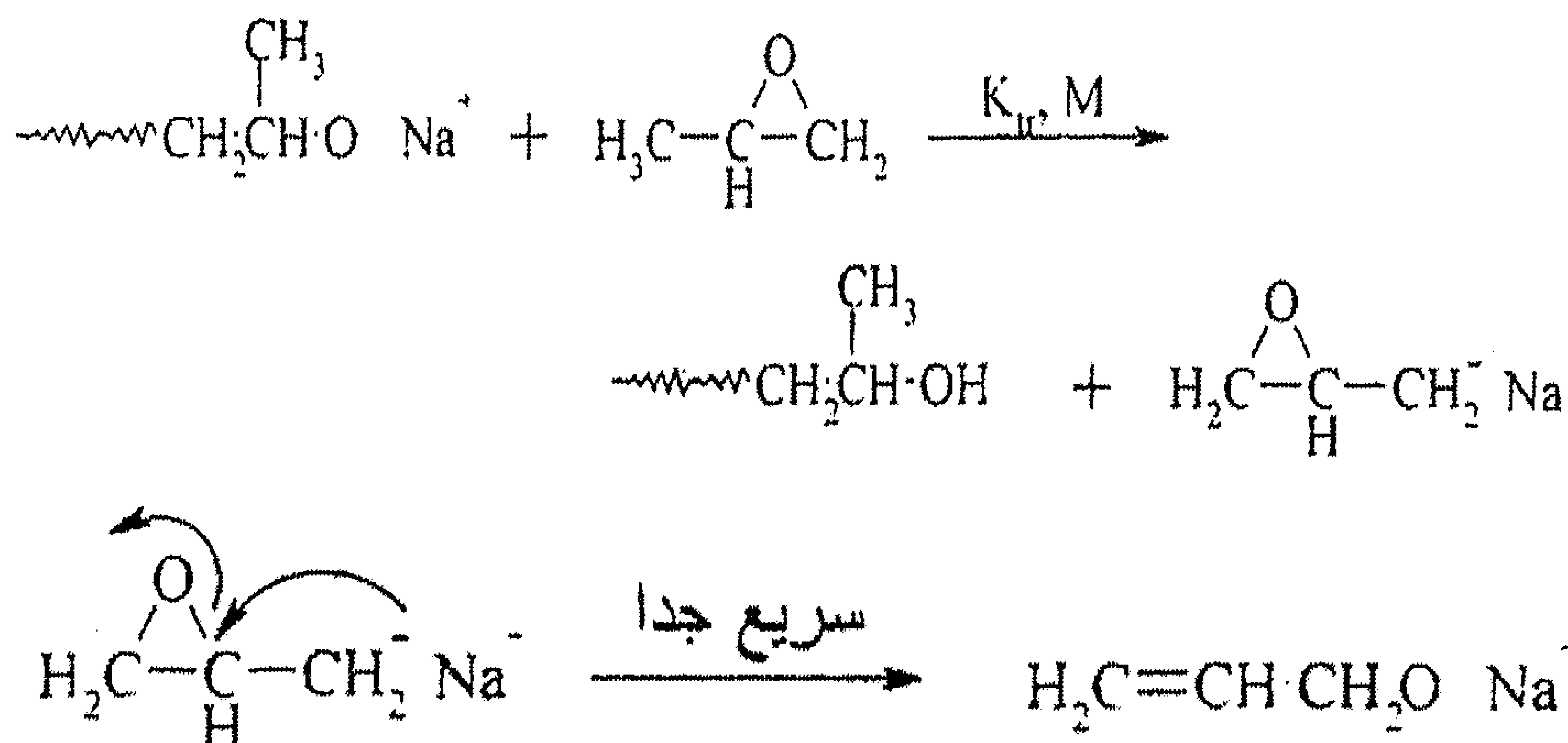
عندما يعتمد الوزن الجزيئى على زمن البلمرة، يمكن حساب درجة البلمرة بعد مرور زمن معين وذلك بتعيين نسبة المونومير اللازم للتفاعل خلال الفترة الزمنية المعينة وحسب المعادلة التالية:

درجة البلمرة عند زمن معين= تركيز المونومير الأولى – تركيز المونومير المتبقى بعد مرور مدة من الزمن/تركيز العامل المساعد الأولى.

ويكون البوليمر الناتج من بلمرة الأيبوكسيدات عادة منخفض فى الوزن الجزيئى نسبياً، أى أقل من 5000 ومن النادر أن يبلغ الوزن الجزيئى للبوليمر 10000 وسبب ذلك



قلة فعالية حلقة الأيبوكسيد تجاة المركز الفعال الآنيونى وحدوث تفاعلات أنتقال السلسلة النامية إلى المونومير.



انيون ايثير الأليل

وتستخدم البولى ايثيرات منخفضة الوزن الجزيئى فى العديد من الصناعات مثل صناعة البولى يوريثان.

البلمرة الكاتيونية للأيثيرات الحلقية:

يمكن بلمرة الأيبوكسيدات كاتيونياً بإستخدام عدد من العوامل المساعدة. وتجرى عملية البلمرة من خلال تكوين آيون الأوكسونيوم الذى يكون بمثابة المركز الفعال. ولتوليد آيون الأوكسونيوم يستخدم عدد من العوامل المساعدة منها مايلى:

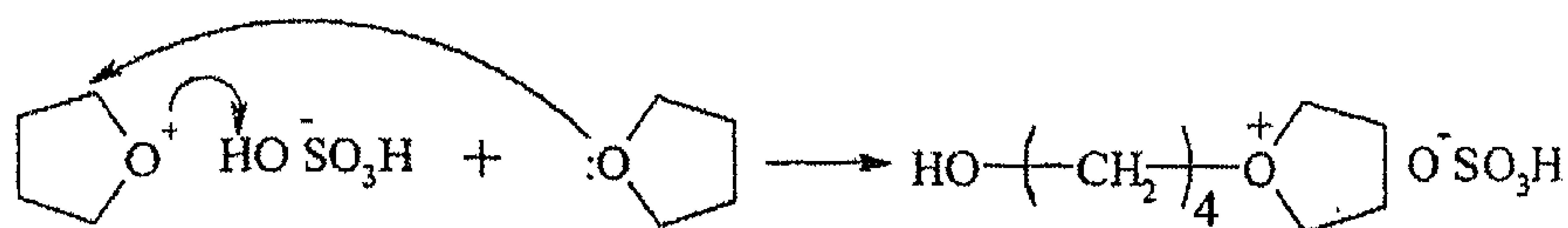
1 – **الأحماض البروتينية:** وهى تشمل الأحماض البروتونية القوية جداً مثل حامض الكبريتيك المركز، وثلاثى فلورو حامض الخليك.

2 – **احماض لويس:** يمكن بلمرة الأيثيرات الحلقية كاتيونياً بإستخدام أحماض لويس مثل $SnCl_4$، BF_3.

ويحدث التفاعل بين العوامل المساعدة المشاركة مثل الماء والعامل المساعد المشارك



(مركز) أيون الاوكسونيوم

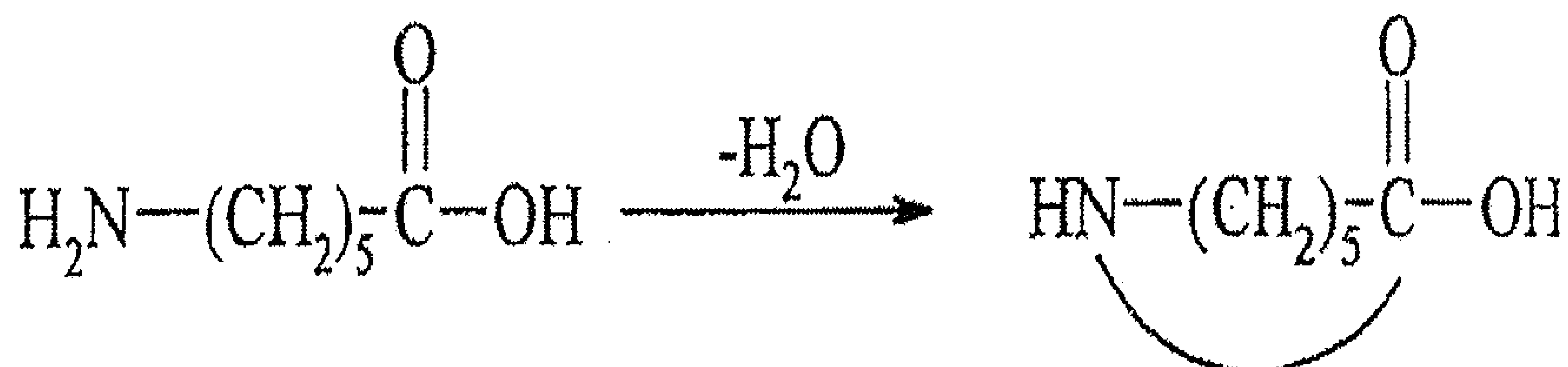


أيون الاوكسونيوم الثالثى   أيون الاوكزونيوم الثانوى

3 - **المركبات العضوية الفلزية:** لقد أستخدمت أعداد من المركبات العضوية الفلزية، لبلمرة الأيثيرات الحلقية كاتيونياً أهمها إيثيل الخارصين $Zn(C_2H_5)_2$ وثلاثى إيثيل الألومونيوم. وتستخدم هذة العوامل المساعدة بوجود كميات قليلة من الماء أو الكحول. ويعتقد أن هذة البلمرة تتم إما من خلال تكوين آيون الأوكسونيوم الثلاثى، أو أن البلمرة تحدث بالميكانيكية التناسقية.

4 - **آيون الكربونيوم:** تستخدم آيونات الكربونيوم فى بدء تفاعلات البلمرة الكاتيونية للأيثيرات الحلقية.

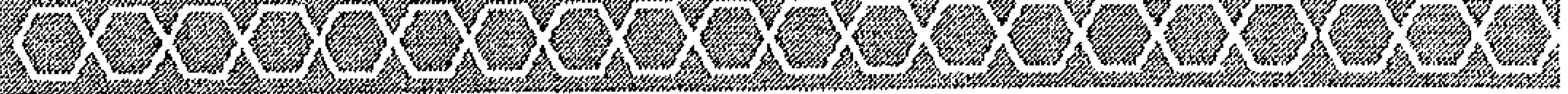
بلمرة الأميدات الحلقية: يمكن بلمرة الأميدات الحلقية بإستخدام عوامل مساعدة مختلفة مثل القواعد والعوامل المساعدة الكاتيونية وجزيئات الماء. والأميدات الحلقية المعروفة كذلك باللاكتام تحضر إما: بسحب جزيئة ماء من الأحماض الأمينية، أو بتكثيف جزيئين من الأحماض الأمينية وفقد جزيئين من الماء وتكوين مركب حلقى



يعرف النوع الأول من الأميدات الحلقية باللاكتام المعروف بأهميتة الصناعية.

البلمرة الآنيوينة للأميدات: يمكن بلمرة الأميدات الحلقية باستخدام مواد بادئة أنيونية مقل القواعد القوية: الفلزات القلوية- هيدريدات الفلزات- أميدات الفلزات-المركبات العضوية المعدنية.

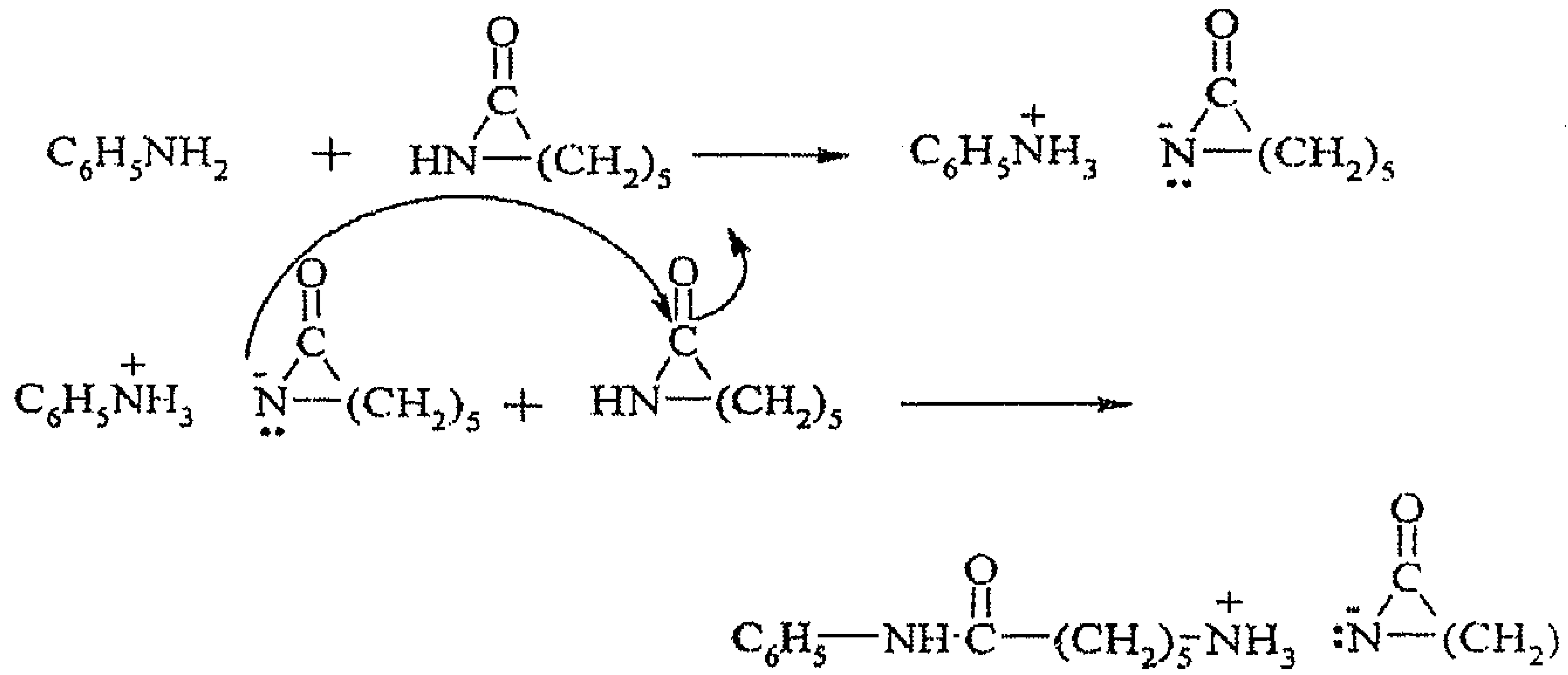
البلمرة الكاتيونية للأميدات الحلقية: تتبلمر الأميدات الحلقية كاتيونياً باستخدام بعض العوامل المساعدة وأهمها مايأتى:



1 – **البلمرة الكاتيونية بواسطة الأحماض البروتونية:** يستخدم العديد من الأحماض البروتونية لهذا الغرض مثل: حامض الفوسفوريك – حامض الهيدروكلوريك – الهيدروبروميك – بعض الأحماض الكربوكسيلية.

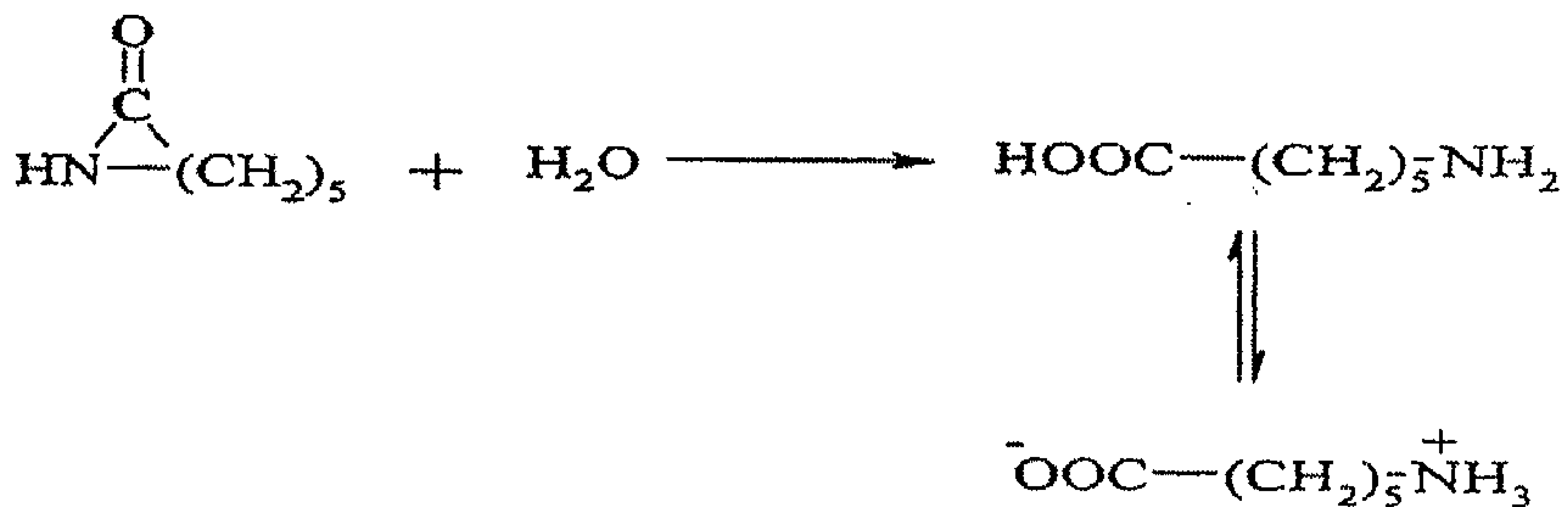
2 – **البلمرة الكاتيونية بإستخدام أحماض لويس:** لقد استخدمت بعض أحماض لويس فى بلمرة اللاكتام وأهمها أستعمالاً هو كلوريد القصدير.

3 –**البلمرة الكاتيونية للاكتام بواسطة الأمينات:** تستخدم بعض الأمينات لبلمرة الكابرولاكتام مثل الأنيلين أو أمين البنزيل. وتتضمن مرحلة البدء فى هذا النوع من البلمرة الكاتيونية تكوين ملح الأمونيوم نتيجة تفاعل الأمين مع اللاكتام كما يلى:

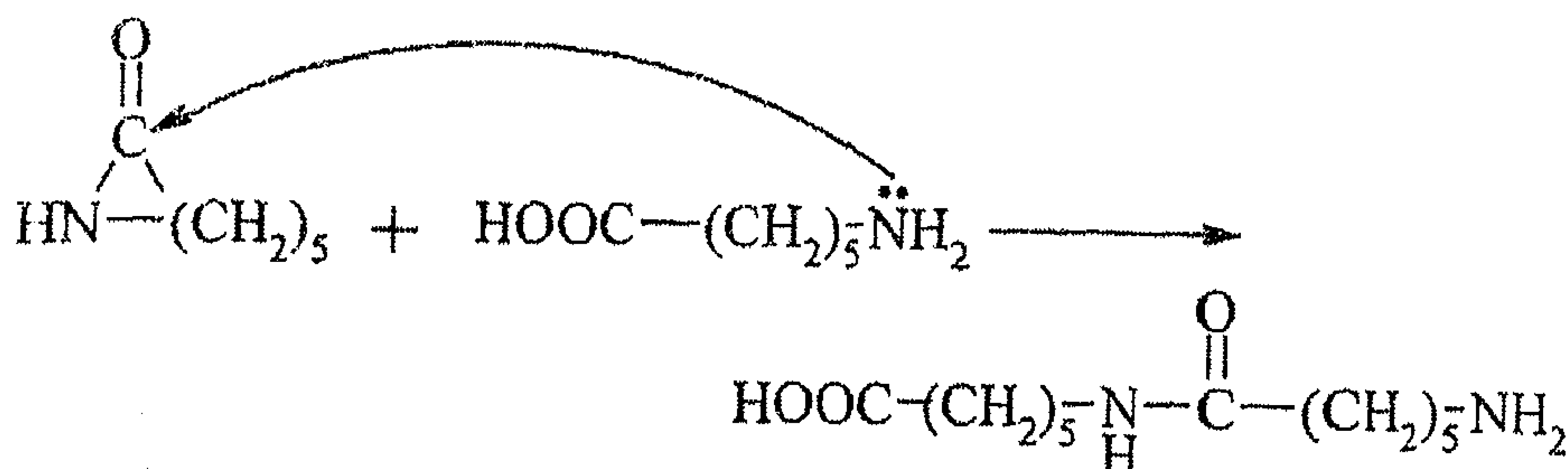


وهكذا يتوالى إضافة المونوميرات إلى السلسلة النامية.

بلمرة الأميدات الحلقية بإستخدام الماء كحافز: تعد طريقة بلمرة الكابرولاكتام بإستخدام الماء كحافز من الطرق الصناعية الهامة ويتضمن التفاعل التحلل المائى للاكتام وتكوين الحامض الأمينى كالتالى:



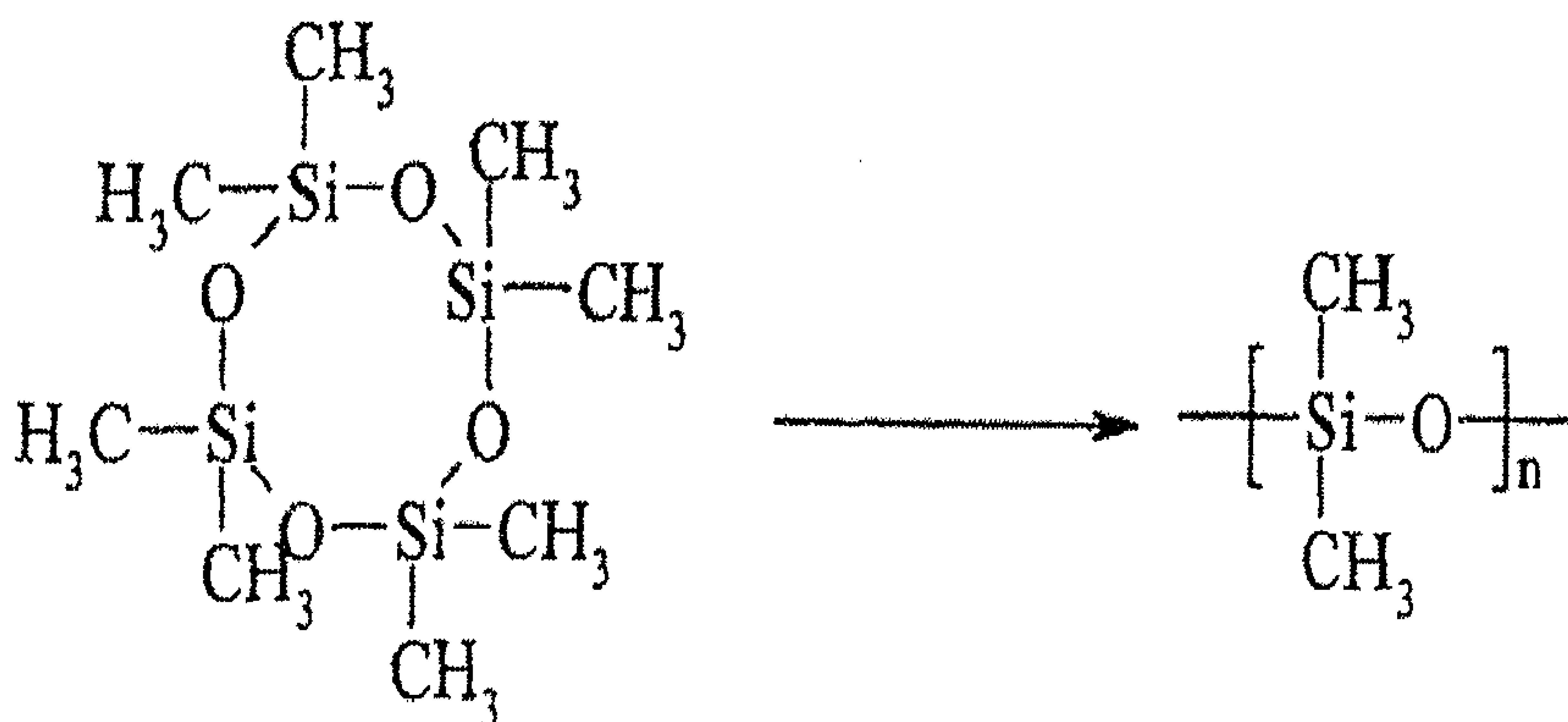
ثم يلي ذلك تفاعل الحامض الأمينى مع الكابرولاكتام كما يلى:



وهكذا يتوالى إضافة المونومير إلى الحامض الأمينى الذى يكون بمثابة مركز فعال.

بلمرة السيكلوكسانات الحلقية Polymerization of Cyclosiloxanes:

تحضر من السيكلوكسانات الحلقية بواسطة البلمرة الأنيونية أو الكاتيونية ولعل أهم هذة المونوميرات الحلقية تجارياً مركب أوكتا ميثيل سيكلوتتراسايكلوكسان .



أ- **البلمرة الأنيونية للسيكلوكسانات الحلقية:** يمكن بلمرة السايكلوكسانات الحلقية آنيونياً بإستخدام عدد من العوامل الحفازة مثل اوكسيدات الفلزات القلوية وهيدروكسيداتها .

ب- **تجرى البلمرة الكاتيونية للسايكلوكسانات** الحلقية عادة بإستخدام الأحماض البروتونية وأحماض لويس كعوامل حفازة.

الفصل العاشر

البلمرة المشتركة

Copolymerization

البلمرة المشتركة copolymerization هى حالات البلمرة التى تتضمن اشتراك أكثر من نوع واحد من المونومير فى عملية البلمرة. ونتيجة البلمرة تدخل فى سلسلة البوليمر أكثر من نوع واحد من الوحدات التركيبية. ، ولهذا يسمى البوليمر الذى يتكون من نوع واحد من الوحدات التركيبية بالبوليمر المتجانس homopolymer ، بينما فى حالة تعدد أنواع الوحدات التركيبية فى السلسلة يسمى البوليمر فى هذة الحالة بالبوليمر المشترك أو الكوبوليمر. إن الكيفية التى ترتبط بها الوحدات التركيبية المختلفة فى الكوبوليمر هى التى تحدد نوع الكوبوليمر، ويكون لها تأثير كبير على خصائص البوليمر الفيزيائية والميكانيكية، وتمتاز الكوبوليمرات الصناعية بميزات تطبيقية جيدة، حيث يمكن من خلال البلمرة المشتركة أن نجمع العديد من المزايا والخصائص الجيدة فى بوليمر واحد. كما يمكن تحسين الكثير من العيوب الموجودة فى بعض البوليمرات المتجانسة سواء كانت بوليمرات طبيعية أو صناعية. كما يمكن تحضير عدد غير محدود من البوليمرات من نفس المونوميرات وذلك بتغيير نسبة المونوميرات المستخدمة. ولتوضيح أهمية البوليمرات المشتركة نشير إلى مثال صناعى وهو تحضير كوبوليمر اكريلونتريل بيوتادايين ستيرينABS

Acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer(ABS) وهو يتكون من ثلاثة مونوميرات هى الأستيرين، والبوتادايين، والأكريل نيتريل ،فإذا لاحظنا صفات البولى العضوية المختلفة أو الدهون أو الزيوت، سوف نجد أن صفات البولى ستيرين هذة تحد من أستخداماتها الصناعية، إلا أن البلمرة المشتركة للستيرين مع مونوميرات أخرى مثل البيوتادايين لتكوين مطاط SBR أو عند اشتراكة فى البلمرة مع البوتادايين

والأكريلونيتريل لتكوين مطاط ABS فإنة يعطى كوبوليمرات عظيمة الأهمية من الناحية الصناعية.

أنواع الكوبوليمرات:

أولاً: الكوبوليمرات العشوائية: (Random Copolymers (statistical

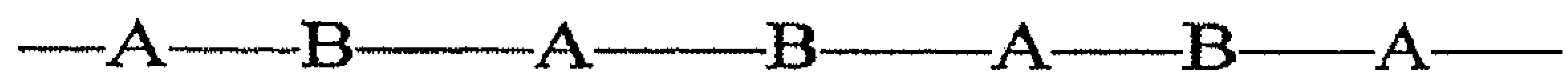
تسمى هذة العملية أيضاًstatistical هذة الكوبوليمرات متوزعة بشكل عشوائى فى السلاسل البوليمرية. لو مثلنا الوحدات التركيبية المتكون منها الكوبوليمر بالرمز A وB يمكن تمثيل الكوبوليمر العشوائى بالشكل الأتى مثلاً:



إن صفات الكوبوليمرات العشوائية تكون عادة وسطاً ين صفات البوليمرين المتجانسين المتكونين من بلمرة A وبلمرة B لوحدهما على التوالى.

ثانياً: الكوبوليمرات المتناوبة Alternative copolymers:

تتناوب فى هذة الكوبوليمرات الوحدات التركيبية المختلفة فى الترتيب فى السلاسل البوليمرية. وتختلف هذة الكوبوليمرات عن البوليمرات المتجانسة المناظرة من حيث درجة أنتقالها الزجاجية وقابليتها للتبلور، ولهذة الكوبوليمرات التركيب التالى:

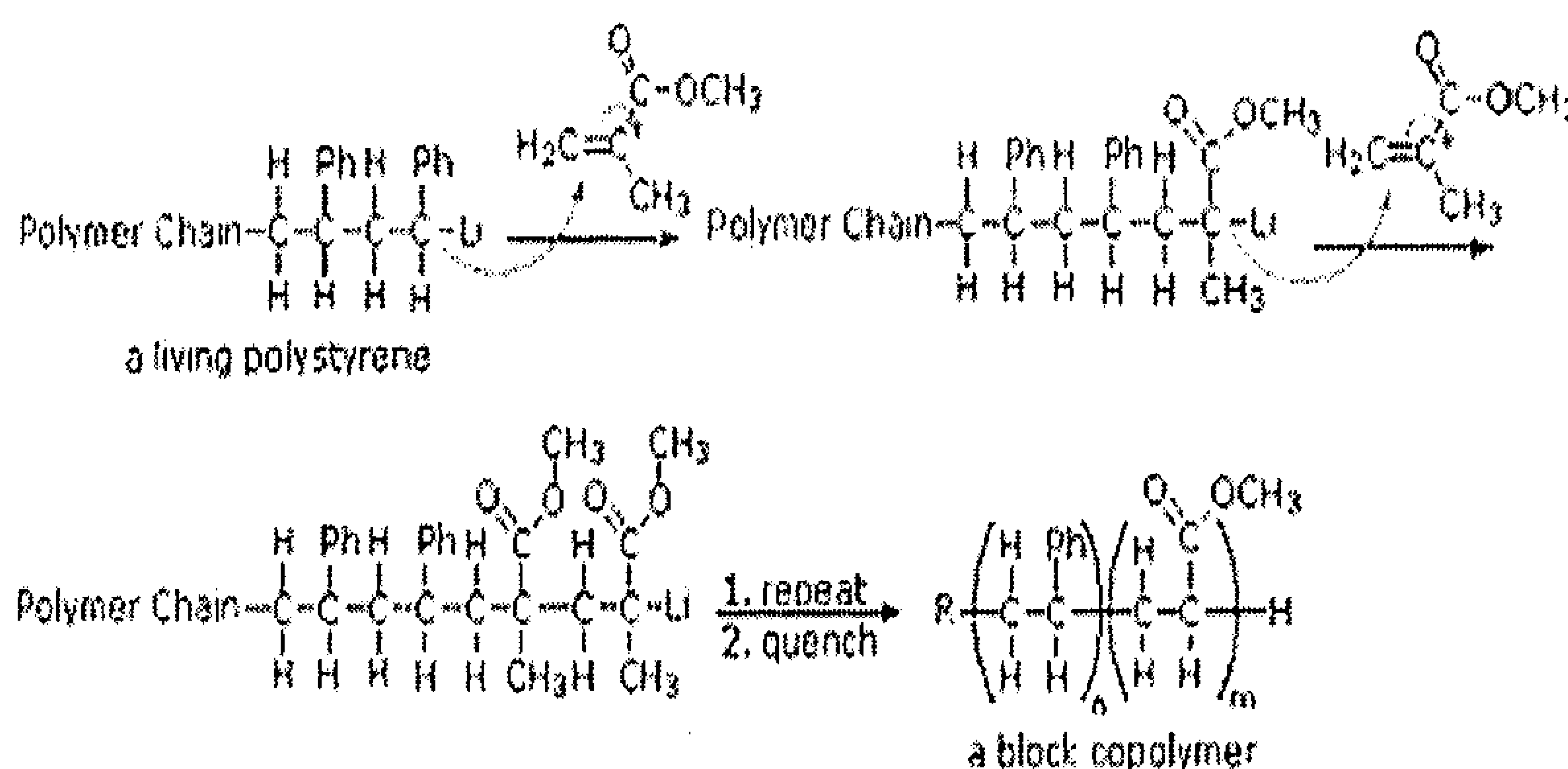


ثالثاً: الكوبوليمرات الكتلية Block Copolymers:

تكون الوحدات التركيبية فى هذة الكوبوليمرات متراصة فى كتل وتكون هذة الكتل مرتبطة ببعضها الأخر. ويقصد بالكتل مجموعة من الوحدات المتكررة المتجانسة التى تتكرر فى السلسلة البوليمرية بالتناوب مع كتلة أخرى من الوحدات المتكررة للمونومير الثانى كما يلى:

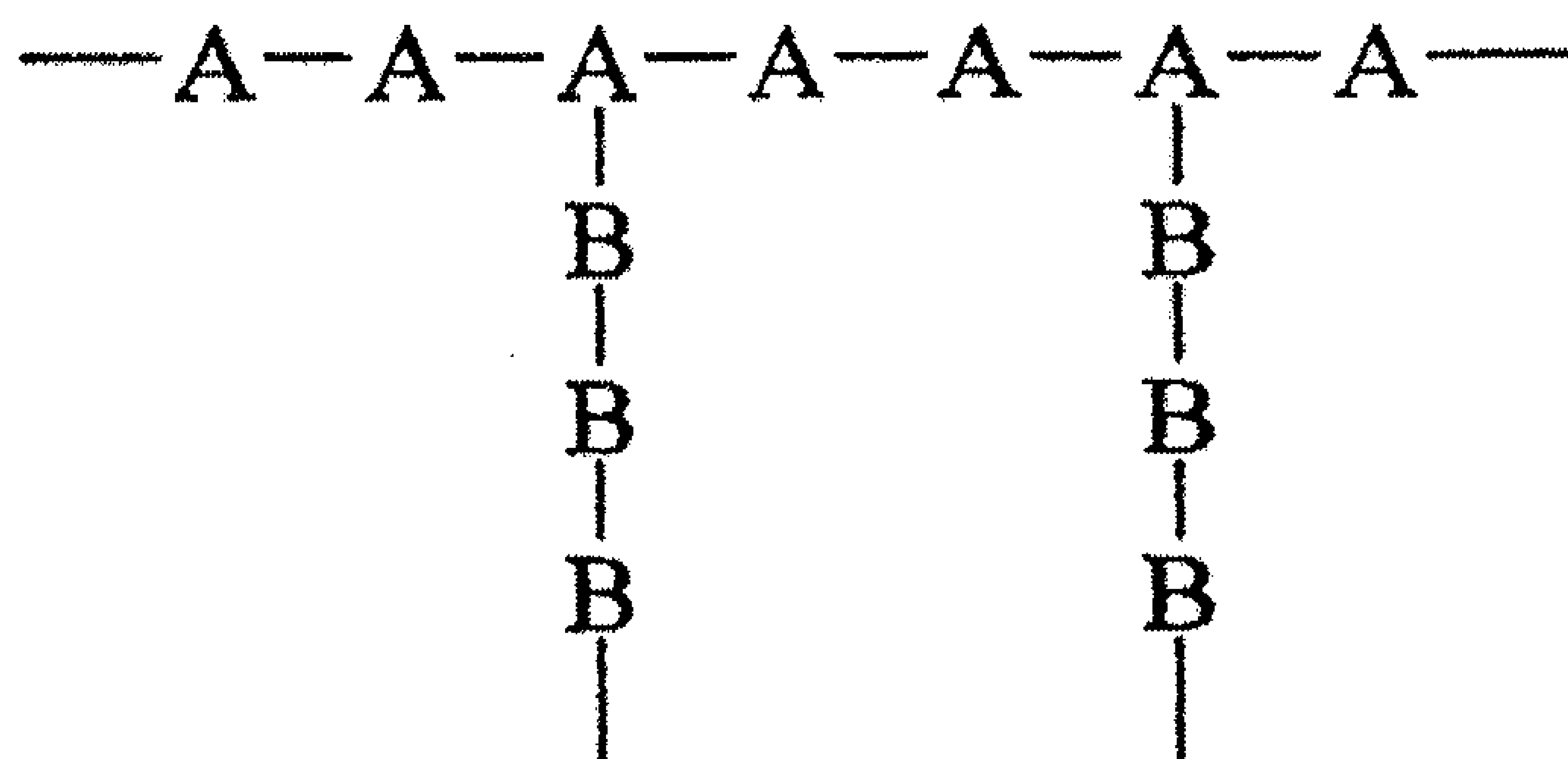


وتستخدم تقنيات مختلفة عديدة لتحضير كوبوليمرات الكتلة ويستخدم العديد منها تفاعلات التكثيف. ويلاحظ أنة فى البلمرة الأنيونية للأستيرين فإن الموضع النشط يظل عند نهاية السلسلة حتى يخمد ويكبح. أما البوليمر الغير خامد فينتهى بما يسمى البوليمر النشط، وفى حالة إضافة الأستيرين أو مونومير مناسب ومختلف سوف نحصل على بوليمر كتلى وهو ما توضحه المعادلة التالية لميثيل ميثا أكريلات.



رابعاً: الكوبوليمرات المطعمة Graft Copolymers:

تتكون هذة الكوبوليمرات من سلسلة رئيسية متكونة من وحدات تركيبية متماثلة، وترتبط بهذة السلاسل الرئيسية تفرعات جانبية متكونة من نوع أخر من الوحدات التركيبية. وتمثل الكوبوليمرات المطعمة كما يأتى:



الكوبوليمرات التكثيفية:

تشبة الكوبوليمرات التكثيفية البوليمرات التكثيفية العادية فى معظم الخصائص كالتركيب الكيميائى وميكانيكية البلمرة وحركية البلمرة، وهنا لابد من التمييز بين الكوبوليمرات التكثيفية والبوليمرات التكثيفية المتجانسة التى تحضر من مونوميرين لهما مجموعات فعالة، على سبيل المثال، بولى تير فيثالات الأيثيلين التى تحضر من جلايكول الأيثيلين وحامض التير فيثاليك. والبوليمر الناتج لايعتبر من الكوبوليمرات لأن السلسلة البوليمرية تحتوى على نوع واحد من الوحدات التركيبية وهى تير فيثالات الإيثيلين- $(-CH_2-CH_2-OCO-C_6H_4-COO)$. أما الكوبوليمر فيتكون من نوعين أو أكثر من الوحدات التركيبية كما هو الحال مع الكوبوليمر الناتج من بلمرة جلايكول الإيثيلين وجلايكول البروبيلين وحامض التيرفيثاليك، حيث يوجد نوعان من الوحدات التركيبية وهى:

1 - تير فيثالات الإيثيلين $(-CH_2-CH_2-OCO-C_6H_4-COO-)$

2 - تيرفيثالات البروبيلين $(-CH_2-CH_2-CH_2-OCO-C_6H_4-COO-)$

تحضير الكوبوليمرات التكثيفية

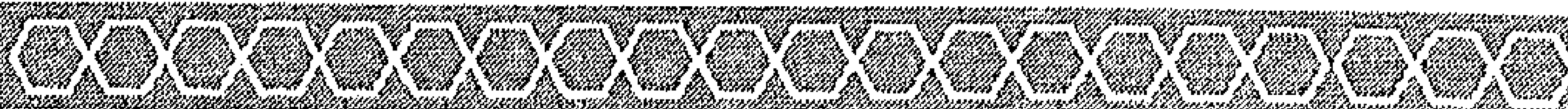
Preparation of condensation copolymers

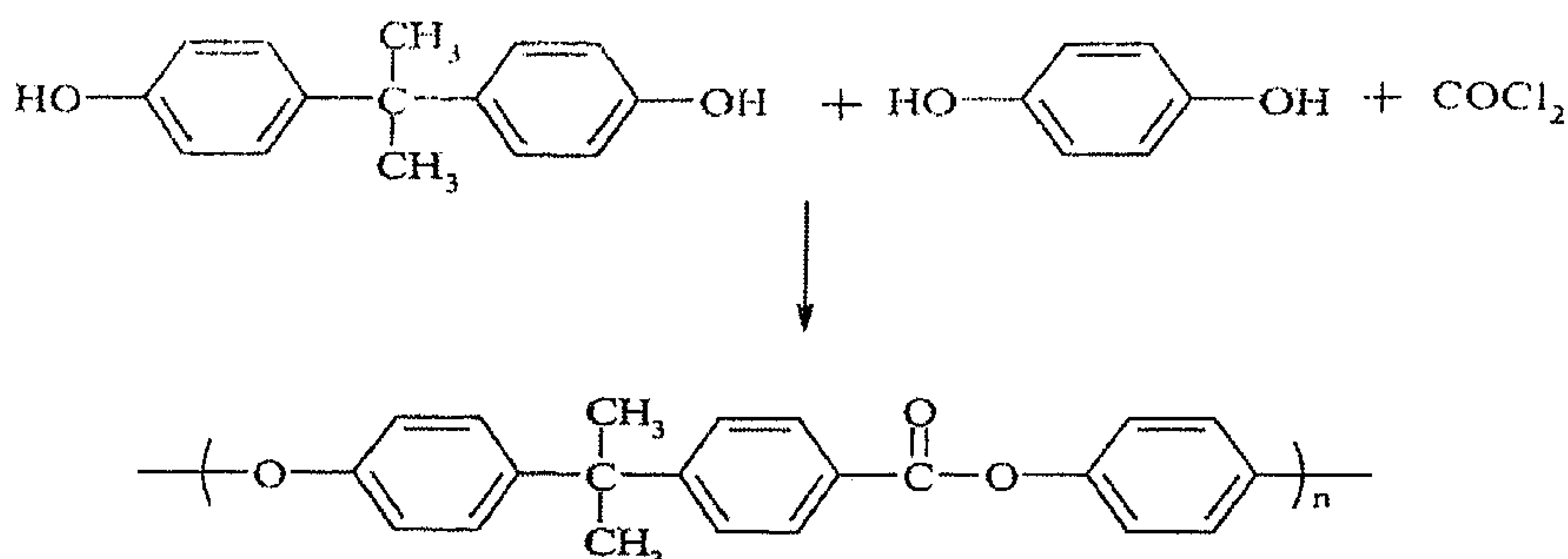
يوجد العديد من الطرق المستخدمة لتحضير الكوبوليمرات التكثيفية، ومن أهم الكوبوليمرات التكثيفية مايلى:

1 - الكوبولى أميدات copolyamides

2 - الكوبولى استرات. 3 - الكوبولى كربونات. 4 - الكوبولى يوريثانات.

ويتم تحضير الكوبوليمرات التكثيفية العشوائية بأن تمزج بعضها بالبعض الأخر بنسب معينة أولاً، ثم تجرى عملية البلمرة على المزيج. على سبيل المثال، عند تكثيف البس فينول- والهيدروكوينون مع الفوسجين حيث يتكون كوبولى كربونات عشوائية:





تحضير الكوبوليمرات التكثيفية المتبادلة Alternative copolymers:

يعتبر تحضير الكوبوليمرات التكثيفية صعباً من الناحية العملية.

تحضير الكوبوليمرات التكثيفية الكتلية:

يمكن تحضير الكوبوليمرات التكثيفية الكتلية بتحضير كل كتلة على حدة، ثم ترتبط الكتل المختلفة من خلال المجموعات الفعالة الموجودة فى نهايات السلاسل البوليمرية أو بإستعمال مركبات أخرى قادرة على ربط هذة الكتل البوليمرية بعضها بالبعض الأخر.

بعض استخدامات الكوبوليمرات التكثيفية: تستعمل البلمرة المشتركة لتغيير العديد من صفات البوليمرات مثل درجة الأنصهار البلورية Tm ودرجة الأنتقال الزجاجية Tg والمرونةelasticity وتؤدى البلمرة بشكل عام إلى خفض قابلية البلورة وخفض درجة الأنتقال الزجاجى Tg ودرجة الأنصهار Tm، ولكنها تزيد من الخصائص المطاطية فى البوليمر مثل زيادة قابلية الكوبوليمر على الأستطالة.

كوبوليمرات الأضافة: تعد الكوبوليمرات ذات النمو المتسلسل (كوبوليمرات الأضافة) هامة وخصوصاً فى صناعة المطاط المحسن مثل المطاط المقاوم للدهون والزيوت والمعروف بإسم مطاط ABS ومطاط SBR ومطاط الأيثيلين بروبيلين.

أقسام كوبوليمرات الأضافة: تقسم كوبوليمرات الاضافة إلى ثلاثة اقسام وذلك نسبة إلى الأختلاف فى طريقة تحضيرها وهى:

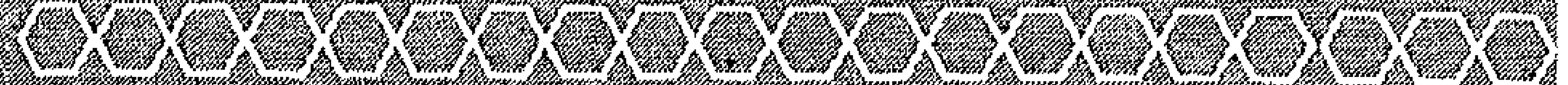
1 – البلمرة المشتركة بواسطة الجذور الحرة free radical copolymerization

2 –البلمرة المشتركة الكاتيونية(الآيون الموجب) copolymerization cationic

3 – البلمرة المشتركة الآنيونية(الأيون السالب) anionic copolymerization

تركيب كوبوليمرات الاضافة:

يعتمد تركيب الكوبوليمر على نسبة المونوميرات المختلفة المستخدمة فى البلمرة، وعلى مدى فعاليتها. ففى حالة وجود نوعين من المونوميرات أو أكثر فإن كل مونومير فى البلمرة المشتركة يسلك سلوكاً يختلف عن بلمرتة المتجانسةhomopolymerization . وجد أن بعض المونوميرات تزداد فعاليتها فى البلمرة المشتركة، وبعضها تقل فعاليتها، والأكثر من هذا أن بعض المونوميرات لاتتبلمر بمفردها إطلاقاً ، غير أنها فى البلمرة المشتركة تتبلمر بشدة، ومن الأمثلة على ذلك: حامض الماليك المائى، والستيلبين stilbene ، واسترات حامض الفورميك. وعلى هذا الأساس لايمكن التنبؤ بتركيب الكوبوليمر من سرعة البلمرة المتجانسة لكل مونومير وكميتة المستخدمة. ومعظم عمليات البلمرة المشتركة لمخاليط متساوية مولارية لمونوميرات مختلفة تعطى كوبوليمرات عشوائية. وفى حالة وجود مونومير أكثر تفاعلية نحصل على بوليمر متجانس(هوموبوليمر) لهذا المونومير. وعلى سبيل المثال، فإن البلمرة المشتركة للأستيرين مع ميثيل ميثا أكريلات تمضى بطريقة مختلفة ويعتمد ذلك على آلية التفاعل. وتعطى البلمرة بالجذور الحرة كوبوليمر عشوائى. ومع ذلك فإن الناتج من البلمرة الكاتيونية يكون غالباً بولى ستيرين. وتفضل البلمرة الأنيونية تكوين بولى ميثيل ميثا أكريلات. وفى الحالات التى تكون فيها المواد المتفاعلة ذات نشاط وتفاعلية مختلفة فإن تركيب البوليمر المشترك يمكن التحكم فية أحياناً بالأدخال المستمر لمخلوط ثنائى القاعدية للمونوميرات داخل التفاعل. ويفضل تكوين بوليمرات مشتركة تبادلية عندما يكون للمونوميرات مركبات أستبدالية قطبية مختلفة(على سبيل المثال، واحدة ساحبة للألكترونات والأخرى معطية للألكترونات) وكلا الأثنين لهما تفاعلية متشابهة تجاة الجذور الحرة، على سبيل المثال، كوبوليمرات الأستيرين والأكريلونيتريل فى النمط العالى التبادلية.



جدول رقم (22) أمثلة لبعض الكوبوليمرات المفيدة.

Monomer A	Monomer B	Copolymer	Uses
$H_2C=CHCl$	$H_2C=CCl_2$	Saran	films & fibers
$H_2C=CHC_6H_5$	$H_2C=C-CH=CH_2$	SBR styrene butadiene rubber	tires
$H_2C=CHCN$	$H_2C=C-CH=CH_2$	Nitrile Rubber	adhesives hoses
$H_2C=C(CH_3)_2$	$H_2C=C-CH=CH_2$	Butyl Rubber	inner tubes
$F_2C=CF(CF_3)$	$H_2C=CHF$	Viton	gaskets

ملحوظة: تيربوليمر لمواد البيوتادايين والأستيرين والأكريلونيتريل يسمى مطاط ABS وهو يستخدم للعبوات والمنتجات العالية المقاومة للصدمات.

الفصل الحادى عشر

عمليات البلمرة والوزن الجزيئى للبوليمرات

يمكن تقسيم طرق وظروف البلمرة إلى نوعين رئيسيين هما:

1 - **البلمرة المتجانسة.** 2 - **البلمرة غير المتجانسة.**

أولاً: البلمرة المتجانسة: تتم عملية البلمرة عادة فى وسط متجانس واحد، كالسائل، أو الصلب، أو الغاز، والطوران الأخيران(الصلب والغاز) يعتبران محدودا الأهمية الصناعية. وتشتمل البلمرة المتجانسة على تقنيتين أساسيتين هما: بلمرة الكتلة وبلمرة المحاليل.

أ- **بلمرة الكتلة:** تتلخص هذة العملية فى تسخين المونومير الذى يكون عادة فى صورة سائل، فى وجود كميات ضئيلة من العوامل البادئة، ثم يسخن المونومير إلى درجة حرارة معينة، وذلك بوضع المزيج فى حمام مثبت لدرجة الحرارة إلى أن تحدث البلمرة بالسرعة المطلوبة، فيتحول المونومير إلى بوليمر. إن بلمرة الكتلة تلائم المونوميرات التى تكون بوليمراتها ذائبة فى مونوميراتها، كما هو الحال فى تحضير البولى ستيرين والبولى ميثيل ميثا أكريلات وغيرهما، ومن أمثلة ذلك: تحضير بولى كلوريد الفينايل وبولى كلوريد الفينيليدين وبولى اكريلونيتريل وبولى كلوروزاى فلورو ايثيلين، حيث أنها جميعاً لاتذوب فى مونوميراتها. وبلمرة الكتلة ملائمة لتحضير البوليمرات التكثيفية أكثر من البوليمرات ذات النمو المتسلسل، وذلك لأن تفاعلات الأضافة بصورة عامة تمتاز بتحرير حرارة شديدة أكثر من تفاعلات التكثيف، وبالتالى فإن عملية التبريد تكون أكثر سهولة فى البوليمرات التكثيفية.

ب- **بلمرة المحاليل:** تعتبر هذة الطريقة مناسبة لبلمرة مونوميرات الفينيل وذلك لسهولة التبريد وأنتقال الحرارة المتولدة فى مزيج البلمرة إلى الوسط المبرد، كما

أن البوليمر المتكون من عملية البلمرة يذوب فى المذيب، ويكون للمحلول الناتج درجة لزوجة متوسطة تسمح بالتحريك وسهولة التبريد. وتعد هذة الطريقة مفضلة عندما يراد تحضير البوليمرات بشكل محاليل حيث لاحاجة للتخلص من المذيب. ومثال ذلك، بعض البوليمرات المستخدمة فى صناعة الصبغات والمركبات اللاصقة ومواد الطلاء أو أضافات الأصباغ، أو استعمال محاليل البوليمرات لتحويلها إلى بوليمرات أخرى، ومثال ذلك، محلول البولى خلات الفينيل الذى يمكن تحويلة إلى بولى كحول الفينيل. وينبغى أختيار المذيب المناسب عند البلمرة فى المحاليل بحيث لايشترك المحلول فى التفاعل، ويكون رخيص الثمن، وغير سام، وثابت كيميائياً، ودرجة غليانة معتدلة، وأن يكون مذيباً مناسباً لكل من البوليمر والمونومير والمواد البادئة.

تعتبر البلمرة فى المحاليل من أنواع البلمرة المتجانسة. وتتضمن هذة البلمرة التى تجرى فى مذيب مناسب لكل من المونومير والبوليمر والبادىء، إن وجد، تكون لزوجة وسط البلمرة معتدلة نسبياً بحيث يسهل تحريك مزيج البلمرة ثم سهولة تبريدة. ولايعتبر التبريد أو السيطرة على درجة حرارة البلمرة مشكلة فى هذا النوع من البلمرة إذ يمكن السيطرة على درجة حرارة البلمرة، وذلك بتكيف ظروف التفاعل من ضغط ودرجة حرارة بحيث يمكن السيطرة على درجة الحرارة بواسطة تصعيد المذيبReflux أو المونومير. وتقلل البلمرة عادة سرعة التفاعل وتخفض الوزن الجزيئى للبوليمر الناتج، وخاصة عندما تكون البلمرة من نوع البلمرة بالأضافة بواسطة الجذور الحرة، وهذة تعتمد بالدرجة الأولى على نوع البوليمر المحضر ونوع المذيب وظروف البلمرة. وعملية البلمرة فى المحاليل قليلة الاستخدام على النطاق الصناعى، وذلك لأن معظم البوليمرات المنتجة صناعياً يمكن الحصول عليها بطرق أكثر أقتصادية للبلمرة. كما أن للبلمرة فى المحاليل نقطة ضعف أقتصادية وهى أستخدام المذيب الذى يشكل نسبة من تكاليف الإنتاج، كما تحتاج مثل هذة العمليات الصناعية إلى وحدات لتنقية المذيب وتقطيرة وتجفيفة بغرض أعادة أستخدامة وكلها عميات مكلفة أقتصادياً. ولهذة الطريقة من البلمرة عيوب

اخرى تكمن فى إزالة المذيب عن البوليمر، مما يتطلب وجود بعض عمليات التبخير أو الفصل. والمستخدم عادة هو طريقة التبخير فى الضغط المخلخل، أو طرق الترسيب، وكلا الطريقتين مكلفة أقتصادياً. وتستخدم البلمرة فى المحاليل عادة لإنتاج البوليمرات التى تستخدم عادة فى هيئة محاليل كأستخدامات اللواصق والمواد المستخدمة فى أغراض الطلاء أو فى صناعة بعض الأصباغ البلاستيكية. وفى مثل هذة الأستخدامات لاتتطلب تبخير المذيب عن البوليمر. ولقد أستخدمت هذة الطريقة على النطاق الصناعى لإنتاج كوبوليمر الأستيرين والأكريلونيتريل وفى إنتاج كوبوليمرات الأستيرين الأخرى. فعند إنتاج كوبوليمر الأستيرين- أكريلونيتريل تجرى البلمرة فى وسط يحتوى على 30 % من إيثيل البنزين أو الطولوين كمذيب. وقد وجد أن هذة النسبة تمثل الكمية المثلى للمذيب لأنها تعطى للبلمرة سرعة مناسبة، بالأضافة إلى أن حدوث تفاعلات أنتقال السلسلة إلى المذيب تكون محدودة نسبياً. وتجرى هذة العملية بالنظام المستمر، وتبلغ نسبة الكومونوميرات المستخدمة حوالى 30 : 70 ستيرين أكريلونيتريل بإستخدام مذيب بنسبة 20 % وزناً. وتجرى البلمرة عند درجة حرارة 150م[5]. وتستخدم المبادلات الحرارية للسيطرة على درجة حرارة التفاعل. ولم تصل بلمرة الأضافة الآيونية فى المحاليل حتى الأن إلى مرحلة الأستخدام الصناعى ماعدا صناعة المطاط. وتستخدم طريقة البلمرة فى المحاليل الكاتيونية لإنتاج عدد من الراتنجات البترولية ذات الأوزان الجزيئية المنخفضة والبوليمرات الأسفلتية بإستخدام عوامل مساعدة مثل حامض الكبريتيك وهاليدات الألومنيوم وكلوريد الحديديك وهاليدات البورون وغيرها. ويعود سبب إنخفاض الوزن الجزيئى للبوليمرات المنتجة بهذة الطريقة وبطء تفاعلات البلمرة فى المحاليل وخاصة بلمرة الأضافة، إلى حدوث تفاعلات أنتقال السلسلة إلى المذيب. وتختلف المذيبات من حيث قابليتها للأشتراك فى مثل هذة التفاعلات، وبالأضافة إلى ذلك قد يكون للمذيبات الخاملة، أى التى لاتشترك فى تفاعلات انتقال السلسلة، تأثير على تركيب البوليمر الناتج. ومن الأمثلة على ذلك التركيب الفراغى لبولى كلوريد الفينيل فى البلمرة بواسطة الجذور الحرة، حيث يعتمد أعتماداً كبيراً على ثابت العزل الكهربى للمذيب المستخدم فى البلمرة.

ثانياً: البلمرة غير المتجانسة: تتضمن هذة البلمرة وجود أكثر من طور فى وسط البلمرة. فقد يكون المونومير فى حالة غازية ووسط البلمرة فى الحالة السائلة والبوليمر المتكون قد يكون فى الحالة الصلبة.

وتشمل البلمرة غير المتجانسة على تقنيات عديدة من أهمها مايلى:

أ- البلمرة فى العوالق: suspension polymerization

يقصد بالبلمرة فى العوالق، البلمرة التى تجرى فى الوسط المائى، ويكون المونومير منتشراً فى الوسط المائى على هيئة قطيرات صغيرة وبذلك فإن المحلول المتكون لايكون حقيقياً وإنما عالقاً. أما البوليمر المتكون فيكون على هيئة طور صلب غير ذائب فى الوسط المائى. وفى هذا النوع من البلمرة تكون المادة البادئة مذابة فى المونومير داخل القطيرة الواحدة، فتسلك كل قطيرة مونومير وكأنها كتلة مصغرة بمفردها. والبوليمر المتكون فى هذا النوع من البلمرة يكون على هيئة حبيبات بوليمرية صغيرة الحجم يسهل فصلها عن مزيج التفاعل بواسطة الترشيح، ثم يتم غسلها بالماء بغرض التخلص من المواد المثبتة للعالق، وبعد تجفيف الحبيبات البوليمرية تصبح ملائمة لتصنيع البوليمرات. وقد اتبعت هذة الطريقة فى تحضير العديد من مواد البلاستيك التجارى منها البولى ستيرين، وبولى ميثيل ميثا أكريلات، وبولى كلوريد الفينيل، وبولى كلوريد الفينيليدين، وبولى أكريلونتريل. ويمكن بلمرة العديد من المونوميرات غير المستقطبة على هيئة عوالق suspensionsفى الماء وبذلك يمكن التخلص من كثير من المشاكل والصعوبات المتعلقة ببلمرة الكتلة والبلمرة فى المحاليل، كمشكلة التبريد وتفاعلات انتقال السلسلة النامية إلى المذيب على التوالى. وللبلمرة فى العوالق ميزة أخرى على النوعين السابقين من البلمرة، وهى أن البوليمر المنتج بهذة الطريقة يكون على هيئة حبيبات صغيرة تسهل عملية فصلها وغسلها وتجفيفها. أما من حيث سرعة البلمرة فى العوالق فهى مماثلة لبلمرة الكتلة حيث أن البادىء يكون مذاباً فى المونومير كما يكون المونومير متشراً فى وسط عالق كالماء مثلاً. وعند تحريك المونومير يتحول إلى قطيرات صغيرة تتراوح أقطارها مابين 0.1 – 1ملم وإن كل قطيرة من هذة القطيرات تعتبر

بلمرة كتلة مصغرة. وبغرض منع إلتصاق هذة القطيرات مع بعضها، يضاف إلى الوسط العالق مواد تسمى بالمواد المثبتة للعوالق . ويعتمد حجم القطيرات المونوميرية وبالتالى حجم الحبيبات البوليمرية الناتجة، إعتماداً كبيراً على سرعة المزج والتحريك وكمية ونوع المادة العالقة المستخدمة. ويستخدم عادة نوعان من المواد العالقة يتضمن النوع الأول البوليمرات العضوية الذائبة فى الماء، ويشمل النوع الثانى المركبات الغير عضوية غير الذائبة فى الماء. ومن أمثلة النوع الأول بولى كحول الفينيلpoly vinyl alcohol وهيدروكسى إيثيل سليولوز وبولى حامض الأكريليك وبعض كوبوليمراتة وأستراتة وميثيل سليولوز والجيلاتين. ومن أمثلة النوع الثانى من المواد العالقة الكاولين وسليكات الماغنسيوم وهيدروكسيد الألومنيوم وأوكسالات الكالسيوم وكبريتات الباريوم وأنواع الفوسفات المختلفة مثل فوسفات الكالسيوم$Ca_3(PO_4)_2$ ويعتقد بأن دور المواد المثبتة للعوالق يكمن فى خفض أو منع التصادم المباشر الحاصل بين القطيرات المونوميرية. وللعوالق غير العضوية ميزة على العوالق العضوية تكمن فى سهولة إزالتها عن البوليمر الناتج. وتعتبر مشكلة تلوث البوليمر بالمواد العالقة من العيوب الرئيسية لهذة الطريقة من البلمرة. أما بالنسبة لبلمرة المونوميرات التى لها قابلية للذوبان فى الماء فى الوسط العالق مثل حامض اللاكتيك والأكريلونيتريل وغيرها، فتجرى عادة بإضافة بعض الأملاح الألكتروليتية إلى الماء بغرض تقليل ذوبان المونوميرات فى الماء. ومن أمثلة البوليمرات الهامة صناعياً التى يستخدم فيها نظام البلمرة فى العوالق بولى ميثيل ميثا أكريلات، بولى ستيرين والبولى ستيرين المحور بالمطاط، والبولى كلوريد الفينيل وكوبوليمراتة، بولى كلوريد الفاينيليدين وكوبوليمراتة مع كلوريد الفينيل، كوبوليمرات الأستيرين أكريلونيتريل، كوبوليمرات الأستيرين أكريلونيتريل المحورة بالمطاط. وتعتمد معظم التكنولوجيات الصناعية للبلمرة فى العوالق على النظام المتقطع(نظام الوجبات)Batch systems غير أن هناك بعض التكنولوجيات التى لاتعمل بالأنظمة المستمرة أو الأنظمة شبة المستمرة. ويمكن تلخيص طريقة البلمرة فى العوالق لبوليمر الأستيرين كما يلى:يشحن المفاعل المصنوع من الصلب المقاوم للصدأ أو المبطن بالزجاج والمزود بمحرك ب200 جزء من الماء المقطر التوصيلى،

و0.1 جزء من المواد المثبتة للعوالق مثل بولى حامض الأكريليك ثم يزاح الأوكسيجين من المفاعل بواسطة النيتروجين، وبعد ذلك يضاف إلى المفاعل 100 جزء من الأستيرين المقطر حديثاً، و0.1 جزء من بيروكسيد البنزويل، ثم يسخن مزيج التفاعل مع الحريك لمدة ستة ساعات عند درجة حرارة 90م5 ثم يستمر التسخين مع التحريك لمدة ثمانية ساعات أخرى عند درجة حرارة 130م5 وتحت هذة الظروف يمكن بلوغ نسبة تحويل تقرب من 100 % مكونة بذلك حبيبات بوليمرية صغيرة الحجم تبلغ أقطارها حوالى 3مم، وبعد ذلك يحول العالق بواسطة الطرد المركزى، ثم يغسل ويجفف. وبعد مرحلة التجفيف تضاف إلى حبيبات البوليمر بعض الأضافات، مثل الصبغات والمثبتات المختلفة ومضادات الأكسدة والملدنات حسب أستخدام البوليمر. ثم تصهر هذة الحبيبات وتبثق، وتقطع إلى حبيبات تبرد وتخزن، أو تصنع حسب الطلب.

ب - البلمرة فى المستحلبات: Emulsiou polymerization

تشبة البلمرة فى المستحلبات بلمرة العوالق من حيث سهولة تبريد مزيج التفاعل واستخدام الماء فى الغالب كوسط للأنتشار، إلا أنها تختلف كلياً عنها من حيث ميكانيكية البلمرة ومحتويات مزيج البلمرة. ويتكون مزيج البلمرة المستحلبة من الوسط الأنتشارى كالماء، والبادىء الذى يكون عادة من النوع الذائب فى الماء، ومثال ذلك، بيرسلفات الأمونيوم وبعض مركبات الأزو وغيرها. ويحتوى الوسط المائى على مادة مستحلبة وتكون عادة محلولاً صابونياً. ووجد أن جزيئات المادة الصابونية ترتب نفسها على شكل جسيمات غروية صابونية مختلفة الحجوم، وتكون نهايتها المحبة للماء إلى الخارج، ونهايتها الكارهة للماء إلى الداخل. وهناك أنواع مختلفة من هذة المواد المستحلبة قد تكون آيونية مثل: كبريتات الألكيل، وكبريتات الأريل، والفوسفات. وتعد بعضها من المركبات المألوفة كمواد صابونية مثل كبريتات لوريل الصوديوم. وتشتمل هذة الطريقة من البلمرة غير المتجانسة على طورين، وهى ملائمة عادة لبلمرة الأضافة بواسطة الجذور الحرة. يكون المونومير متوزعاً فى وسط البلمرة على النحو التالى: الأغلبية العظمى من المونومير

تكون على هيئة قطيرات صغيرة منتشرة فى الوسط المستحلب، وجزء قليل منها يكون ذائباً فى الوسط المستحلب، والجزء الثالث والذى يمثل أيضاً نسبة قليلة يكون محصوراً داخل المذيلات الصابونية، التى تكونها جزيئات المادة المستحلبة التى تضاف عادة إلى وسط البلمرة. وهناك أنواع مختلفة من المواد المستحلبة الملائمة لهذا الغرض منها المستحلبات الجزيئية مثل هيدروكسيد إيثيل سليولوز وبولى كحول الفينيل وبولى أوكسيد الأيثيلين والمستحلبات الأنيونية مثل الصابون والفوسفات وكبريتات الألكيل وسلفونات الألكيل. وتترتب جزيئات المادة الصابونية على هيئة مذيلات عنما يبلغ تركيزها حداً معيناً يسمى التركيز الحرج للمذيلاتconcentration micelle critical ، ويكون الجزء المحب للماءhydrophilic من الجزيئة الصابونية إلى الخارج والجزء الكارة للماء hydr-phobic إلى الداخل. ويعتمد حجم وعدد هذة المذيلات على كمية المادة المستحلبة المستخدمة ونسبتها إلى كمية المونومير، وكلما أزداد تركيز المادة المستحلبة كلما أزداد عدد المذيلات ويقل حجمها، أى تزداد المساحة السطحية الكلية للمذيلات مع زيادة تركيز المادة المستحلبة. وباستطاعة هذة المذيلات أمتصاص المونومير المنتشر فى الوسط المستحلب وبذلك تنتفخ قليلاً وتكون هذة العناقيد من الجزيئات الصابونية، أو المذيلات فى حالة توازن ديناميكى مع المادة المستحلبة المذابة بهيئة محلول مائى. ولاضافة المادة المستحلبة تأثير كبير على سير البلمرة ولعل أهم السمات الأساسية لهذا النوع الفريد هى:

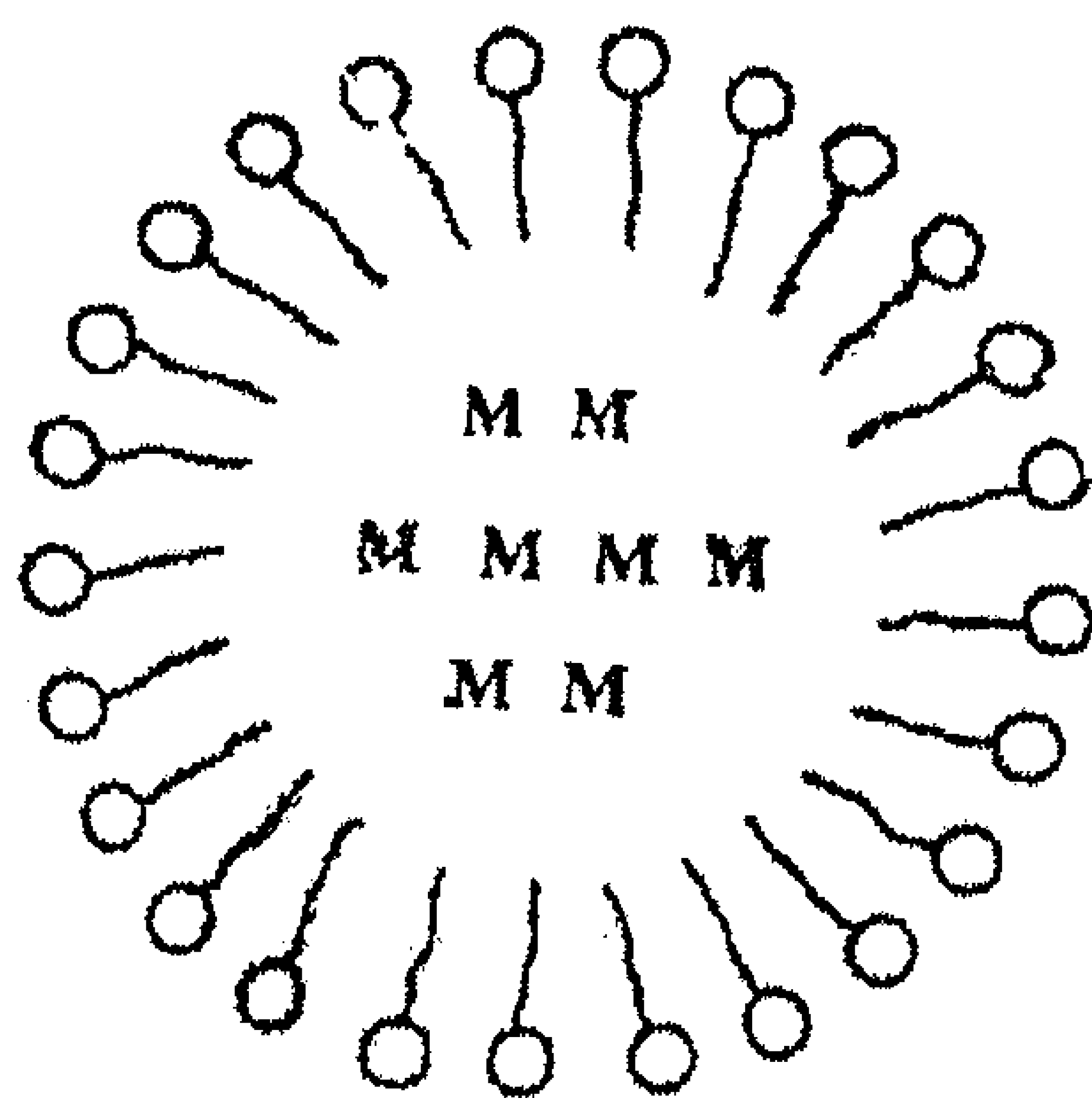
1 - إمكانية الحصول على بوليمر ذى وزن جزيئى عالى جداً وعند سرعة بلمرة عالية جداً.

2 - بقاء لزوجة محيط البلمرة منخفضة نسبياً، مما يسهل عملية التحريك وتبريد مزيج التفاعل، ثم السيطرة على درجة حرارة البوليمر.

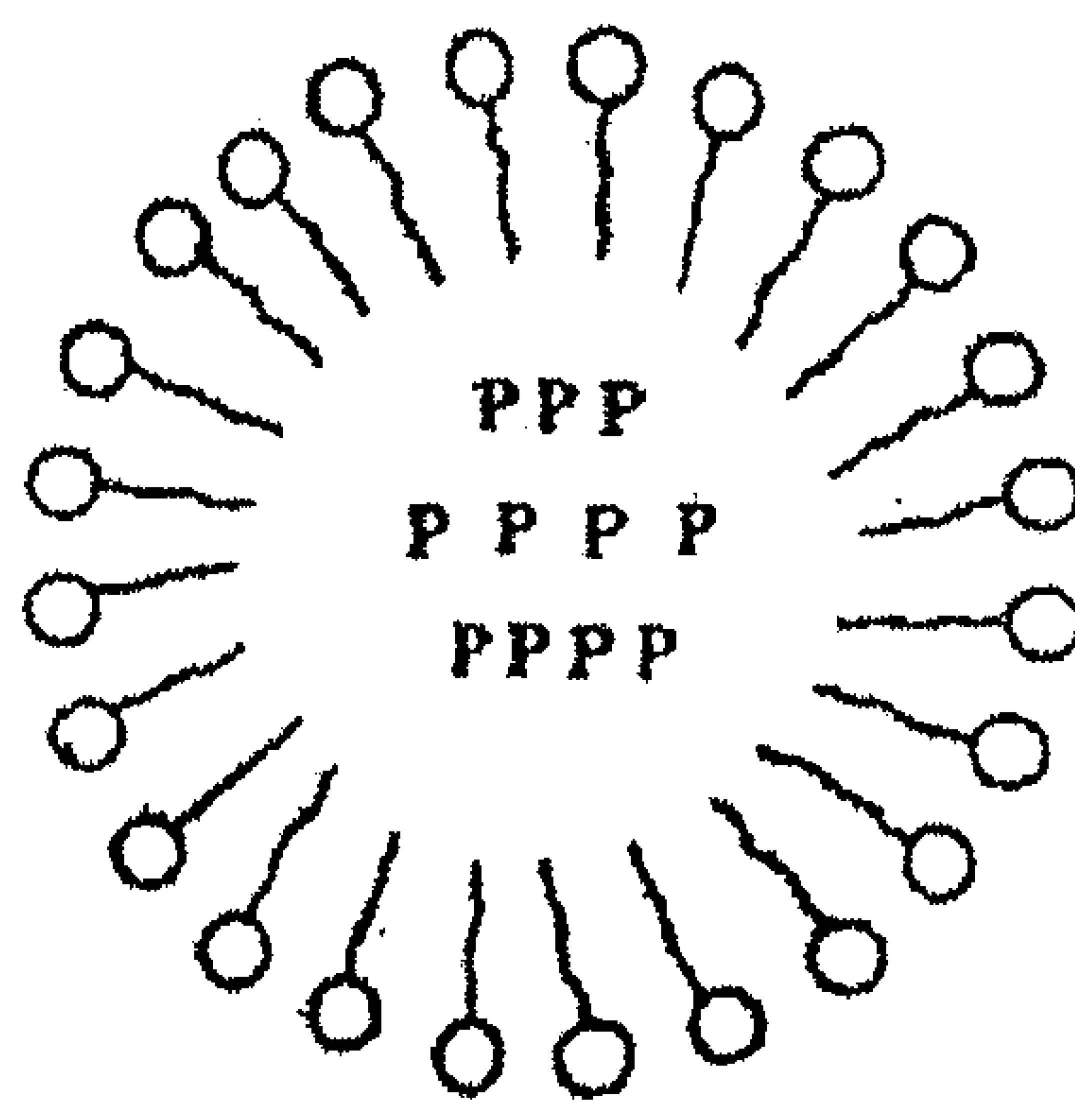
3 - المستحلبات البوليمرية مستقرة نسبياً، ولهذا السبب يمكن استخدام المستحلبات البوليمرية فى الكثير من الأستخدامات، كما فى صناعة الصبغات وأغراض الطلاء.

تتسم هذة البلمرة بإمكانية زيادة الوزن الجزيئى للبوليمر دون تغير سرعة التفاعل

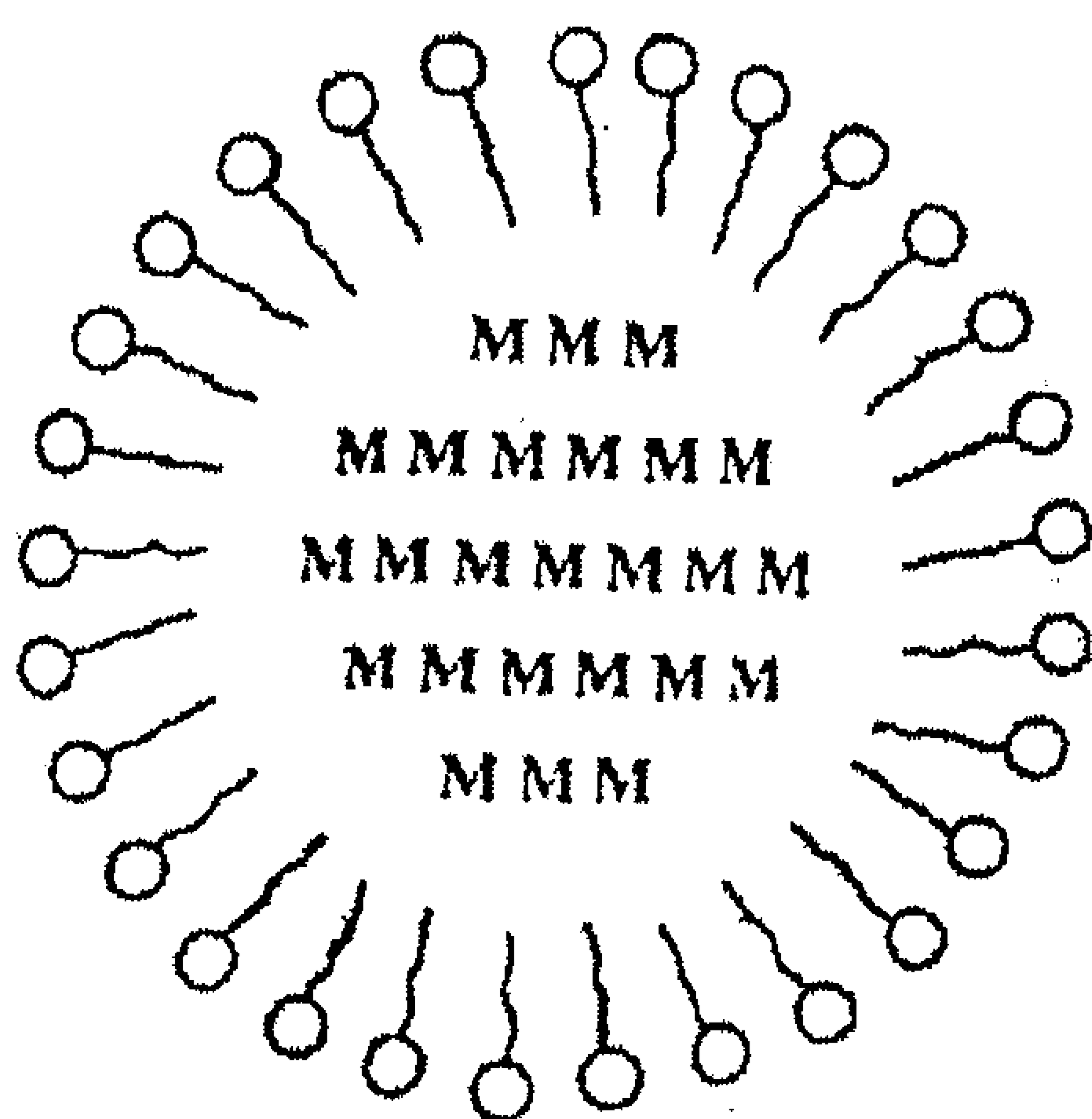
(أ)
جسيمة غروية



(ب)
جسيمة غروية منتفخة بالمونومير



(د)
جسيمة غروية منتفخة بدقائق البوليمر

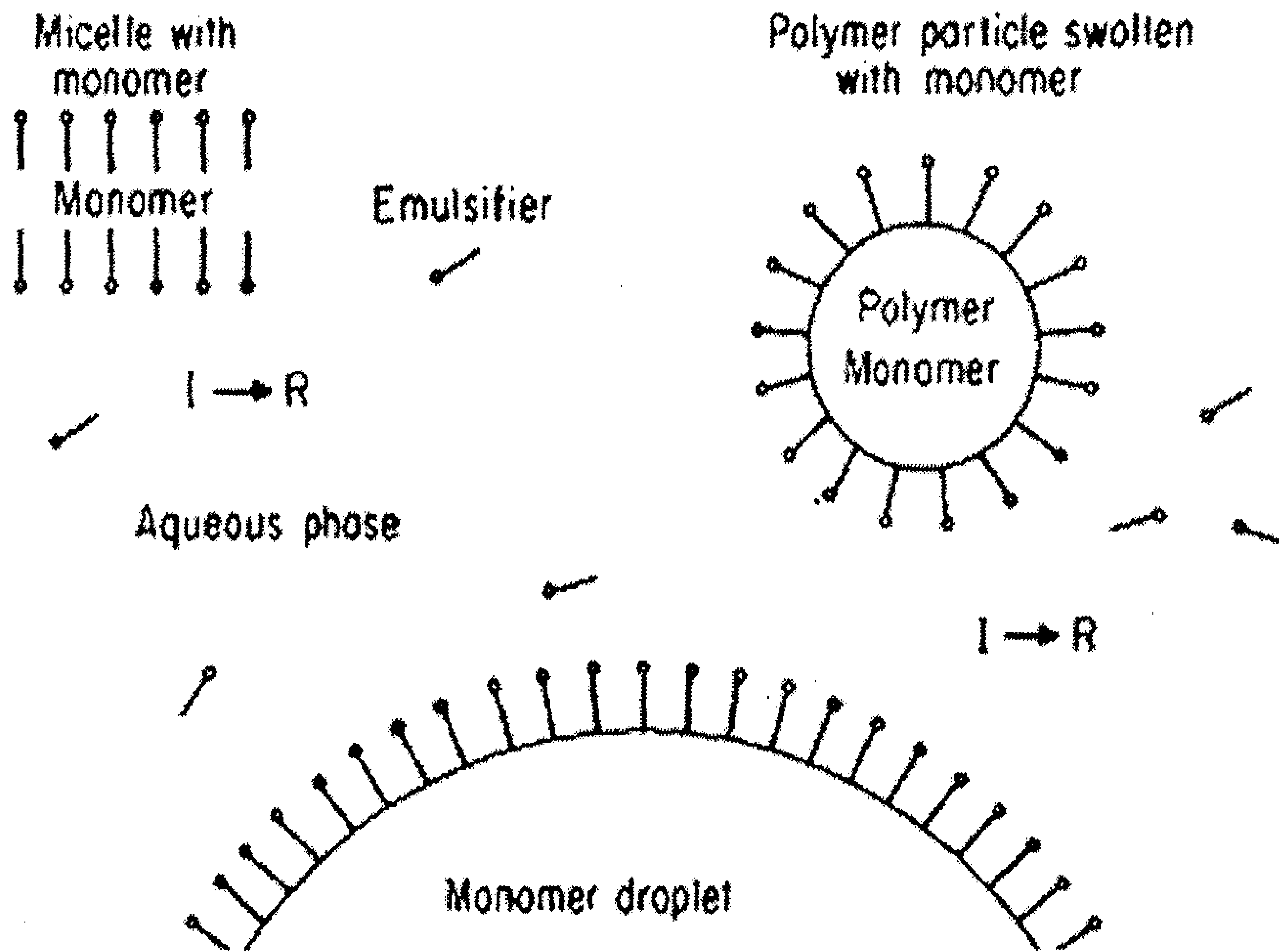


(جـ)
قطيرة من المونومير محاطة بجزيئات المادة المستحلبة



شكل رقم (51) أشكال تخطيطية تمثل البلمرة فى الوسط المستحلب.

تستخدم هذة الطريقة لتحضير العديد من بوليمرات الفينيل على النطاق الصناعى بواسطة الجذور الحرة مثل البولى ستيرين، وبولى كلوريد الفينيل، والمطاط الصناعى المعروف بإسم مطاط الأستيرين- بيوتادايين.



شكل (52) مخطط مبسط يمثل نظام البلمرة بالمستحلب.

مكونات نظام البلمرة المستحلبة:

فى بداية البلمرة المستحلبة يتكون نظام البلمرة من ثلاث مكونات رئيسية وهى:

أ- المذيلات الصابونية المنتشرة فى الوسط الغروى والمنتفخة بالمونومير.

ب- قطيرات المونومير المثبتة بواسطة جزيئات المادة الصابونية والتى تربط المذيلات الصابونية بالمونومير من خلال أنتشارة عبر الوسط المستحلب.

ج- الطور المائى الذى يحتوى على البادىء بشكل ذائب، والبادئات المستخدمة لهذا الغرض عادة هى بادئات الأكسدة والأختزال والتى تتألف عادة من البيروكسيدات

وبعض العوامل المختزلة. ويحتوى الطور المائى على الكتروليت الغاية منة المحافظة على استقرار التراكيب العنقودية أو المذيلات والسيطرة على حجم هذة المذيلات. ويحتوى الطور المائى كذلك على محلول منظم Buffer solution يكمن دورة فى السيطرة على سرعة تفاعلات البدء للأكسدة والأختزال.

وبالأضافة لما سبق فإن الطور المائى يحتوى على نسبة قليلة من المونومير الذائب بفعل جزيئات المادة الصابونية التى يبلغ تركيزها حوالى 5%–1 من تركيز المونومير. ويبين الجدول التالى أهم المكونات الأساسية المستخدمة للبلمرة المستحلبة لمطاط الأستيرين - البيوتادايين.

جدول (23)

المكونات	التركيب الكيميائى	جزء بالوزن
ستيرين	styrene	25
بيوتادايين	Butadiene	75
ماء	water	180
المادة المستحلبة	Emulsifier	5
المركبتان	Mercaptan	0.5
هيدروكسيد الصوديوم	Sodium hydroxide	0.0024
هيدروكسيد الكيومين	Cumene hydrope - oxide	0.03
كبريتات الحديدوز	F2so4	0.14
بايروفوسفات الصوديوم	Na4P2O7.10H2O	0.18

ولكل من المكونات المختلفة المذكورة فى الجدول تأثير معين على البلمرة، مثلاً يضاف المركبتان لغرض السيطرة على الوزن الجزيئى للبوليمر لكونة عامل يشترك فى تفاعلات انتقال السلسلة، أما البادىء فى هذ الطريقة فيتألف من هيدروبيروكسيد الكيومين وكبريتات الحديدوز كبادئات أكسدة أختزالية. أما دور الفركتوز فيكمن فى إعادة إختزال آيونات

الحديديك الناتجة فى تفاعلات البدء. وتضاف بايروفوسفات الصوديوم بغرض إذابة أملاح الحديد فى وسط التفاعل القاعدى.

ج- **البلمرة بين سطحى محلولين:** تستعمل هذه الطريقة بكثرة فى تحضير العديد من البوليمرات التكثيفية كما فى تحضير البولى استرات، والبولى أميدات، والبولى كربونات. ولهذة الطريقة أهمية خاصة إذ يمكن تحضير البوليمرات عند درجات حرارة عادية إلا أنها تقتصر فقط على تفاعلات البلمرة السريعة مثل تفاعلات هاليدات الأحماض مع الكحولات الثنائية الهيدروكسيل، أو مع المركبات الثنائية الأمين، لتكوين البولى استرات والبولى أميدات على التوالى.

طريقة البلمرة بين سطحى محلولين: تتم هذة البلمرة عادة بين مونوميرين يكونان بشكل مختلفين الواحد عن الأخر، وغير قابلين للأمتزاج بسبب عدم أمتزاج السائلين المستخدمين لأذابة المونوميرين، كأن يكون أحدهما وسطاً مائياً، والأخر مذيب عضوى، فتتم البلمرة عادة عند ملتقى سطحى السائلين.

د- **البلمرة فى الطور الغازى:** تعد هذة الطريقة قليلة الأستخدام فى البلمرة، وهى تتلخص فى إمرار المونومير أو المونومير الغازى إلى غرفة التفاعل. وتبدأ البلمرة بواسطة إمرار الأشعة الفوق بنفسجية حيث يتكون البوليمر فى الحال مكوناً ضباباً لايلبث أن يترسب. ويمكن استعمال هذة الطريقة لبلمرة المونوميرات المحتوية على مجموعة الفينيل مثل كلوريد الفينيل أو الأيثيلين.

هـ- البلمرة الترسيبية:

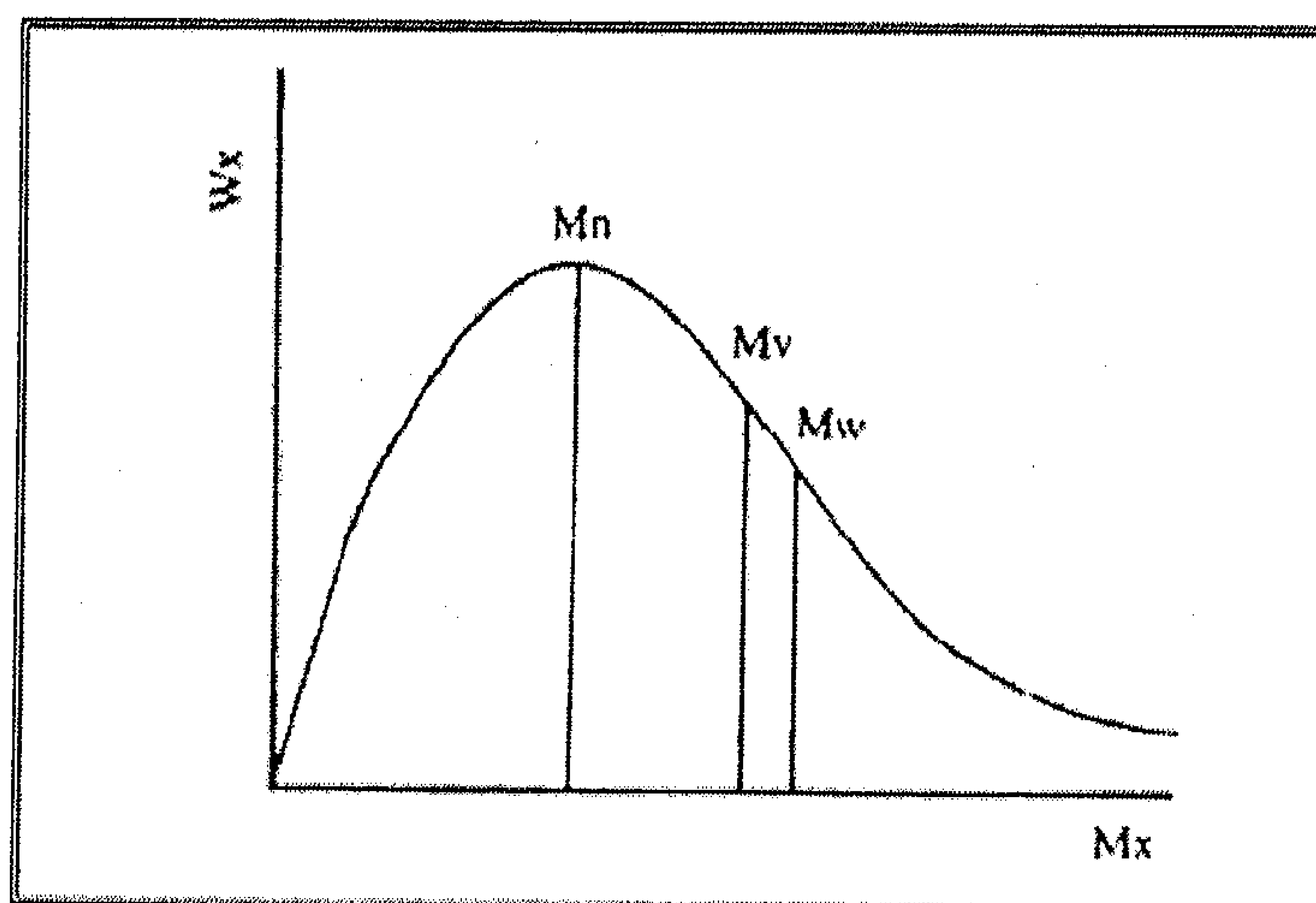
تتم البلمرة الترسيبية فى الحالة الصلبة، ولكن ليس لها أهمية من الناحية الصناعية فى الوقت الحاضر. فى بعض أنواع بوليمرات الأضافة يكون البوليمر غير ذائب فى المونومير، أو أن بعض أنواع بلمرة المحاليل يكون البوليمر غير ذائب فى المذيب المستخدم معة. وبالتالى يترسب البوليمر حال تكونة على هيئة أجزاء صغيرة لاتزال تحتوى على الجذر الحر القادر على الأشتراك فى مزيد من تفاعلات البلمرة. ولهذا السبب يلاحظ حدوث زيادة فى سرعة التفاعل بعد ترسيب البوليمر، لأن الجذور الحرة المدفونة فى

هذة الأجواء المترسبة تبقى فعالة. وإن حدوث تفاعلات الأنتهاء بين سلسلتين ناميتين تكون مستبعدة جداً، ومثل هذة البلمرة تسمى البلمرة الترسيبية. ومن الأمثلة على هذا النوع من البلمرة مانجدة فى بلمرة الأستيرين فى مذيبات مثل الكحولات، وبلمرة ميثيل ميثا أكريلات فى الماء، أو بلمرة الأكريلونيتريل فى الماء، وبلمرة الكتلة لكلوريد الفينيل ولكلوريد الفاينيليدين لأن البوليمرين الناتجين من المونوميرين الأخيرين لايذوبان فى المونوميرين المذكورين المكونين لهما. إن هذة الطريقة من البلمرة متبعة صناعياً ولكن على نطاق محدود جداً لإنتاج بولى كلوريد الفينيل.

ثانياً: الوزن الجزيئى للبوليمرات: يختلف مفهوم الوزن الجزيئى فى البوليمرات أختلافاً كبيراً عن الوزن الجزيئى للمركبات العضوية أو اللاعضوية، وذلك لأن السلاسل البوليمرية تتباين فى أطوالها، أى أنها سلاسل غير متجانسة من حيث الوزن الجزيئى، ولهذا السبب يقصد بالوزن الجزيئى للبوليمرات عادة معدل الأوزان الجزيئية وليس الوزن الجزيئى المطلق. ويعتبر الوزن الجزيئى للبوليمرات من الخصائص الهامة جداً للبوليمرات وتعتمد علية معظم خواص البوليمر الفيزيائية والخواص الميكانيكية، بالأضافة إلى الأستخدامات التكنولوجية للبوليمر. إن قوة البوليمرات ومتانتها ومرونتها تعود إلى تداخل وتشابك السلاسل البوليمرية الطويلة مع بعضها. ويلاحظ أن البوليمرات التى تكون أوزانها الجزيئية أقل من 10.000 لاتتسم بخواص القوة أو المتانة، ولذلك فإن البوليمرات الهامة صناعياً تصل أوزانها الجزيئية إلى ما لايقل عن 800.000 ويعتمد ذلك على نوع البوليمر واستخداماتة، على سبيل المثال، نجد أن البوليمرات المناسبة للأستخدامات المطاطية يجب أن تكون أوزانها الجزيئية عالية جداً، بينما تحتاج أستخدامات اللواصق إلى بوليمرات ذات أوزان جزيئية أقل نسبياً، ولذلك تعتبر عمليات السيطرة على الوزن الجزيئى للبوليمرات اثناء إنتاجها هامة جداً. إن مقدار تحسن خصائص البوليمر الفيزيائية والميكانيكية بزيادة الوزن الجزيئى تبلغ حداً معيناً يكون بعدة مقدار التغيير فى هذة الصفات محدوداً. لذلك لاتنتج بوليمرات ذات أوزان جزيئية عالية جداً لأن الأفراط فى زيادة الوزن الجزيئى يؤدى إلى بعض الصعوبات التكنولوجية أثناء تصنيع البوليمر، فزيادة الوزن الجزيئى مثلاً تؤدى إلى زيادة لزوجة المصهور، وبذلك يؤثر على خواص أنسياب

مصهور البوليمر، كما يؤدى ذلك إلى صعوبة ضخ مصهور البوليمر إلى قالب التصنيع، أو بثقة خلال فتحات مناسبة. كما تتطلب زيادة لزوجة مصهور البوليمر تسخين المصهور إلى درجة حرارة أعلى بغرض تقليل لزوجة المصهور واستعمال ضغط عالى، وبذلك ترتفع التكلفة الأقتصادية. كما يؤدى تسخين المصهور إلى درجة حرارة عالية إلى تفككة وأنحلالة. ويختلف مفهوم الوزن الجزيئى للبوليمرات كلياً عن الوزن الجزيئى للمركبات ذات الجزيئات الصغيرة العضوية أو غير العضوية وذلك لأن البوليمرات تختلف عن المركبات الأخرى بكونها غير متجانسة من حيث الوزن الجزيئى، ففى نفس البوليمر توجد سلاسل طويلة جداً وأخرى صغيرة والأغلبية الكبرى وسطية، لذلك تعتبر البوليمرات بمثابة خليط متجانس من هذة الجزيئات المختلفة الأطوال والمختلفة فى الوزن الجزيئى.

ويعود سبب عدم تجانس سلاسل البوليمرات إلى التغيرات الأحصائية الموجودة فى عمليات البلمرة. وهناك أحتمال نمو بعض سلاسل البوليمر بنسبة أكبر من غيرها. وهناك سلاسل أخرى يحدث لها تفاعلات الأنتهاء منذ المراحل المتقدمة من التفاعل لذلك يجب عند التكلم عن الوزن الجزئى للبوليمرات والتعبير عنة استخدام معدل الوزن الجزيئى. ويعبر عن نسبة كل نوع من السلاسل البوليمرية ذات وزن جزيئى معين فى البوليمر بتوزيع الوزن الجزيئى.



شكل (53) منحنى توزيع الوزن الجزيئى لنموذج من البوليمر.

ولهذا السبب يعبر عن الوزن الجزيئى للبوليمرات بأخذ معدل للأوزان الجزيئية لجميع السلاسل ولنفس السبب نجد هناك تعابير مختلفة للوزن الجزيئى للبوليمرات معتمدة على الطرق المستخدمة فى تعيين الوزن الجزيئى، فهناك مايعبر عن معدل عدد الجزيئات يسمى بالمعدل العددى للوزن الجزيئىNumber average Molecular weight ويرمز لةMn وتعتمد الطرق المستخدمة فى قياسة على قياس عدد الجزيئات. وهناك مايعبر عن معدل وزن الجزيئات وكتلتها ويسمى بالمعدل الوزنى للوزن الجزيئى weight average molecular weight ويرمز لة Mw . وهناك مايعبر عن لزوجة محلول البوليمر ويسمى بالمعدل اللزوجى Viscosity Average Molecular Weight ويرمز لة Mv. ويمثل المعدل العددى للوزن الجزيئى المعدل الوسطى أو الحسابى للوزن الجزيئى. ونظراً لتعدد الطرق المستخدمة فى تعيين الأوزان الجزيئية للبوليمرات، ولتعدد الأسس التى تعتمد عليها هذة الطرق، توجد أنواع مختلفة من الوزن الجزيئى للبوليمر. أما بالنسبة للطرق المستخدمة فى قياس Mw فتعتمد على كتلة الجزيئات كما هو الحال مع الطرق المعتمدة على تشتيت الضوء. ويكون المعدل الوزنى عادة أكبر، أو مساوياً للمعدل العددى، ويعتمد ذلك على الوزن الجزيئى للبوليمر. وتعتبر أجهزة مطياف الكتلة mass-spectrometry مناسبة فقط لتعيين الأوزان الجزيئية العالية جداً، وإن قسماً من هذة الأجهزة قد لاتصلح لتعيين الأوزان الجزيئية التى تتطلب أن تكون المادة هذة متطايرة عند درجات حرارة مناسبة، وبالتالى فإن إستعمالها فى تعيين الأوزان الجزيئية للبوليمرات قليل الأهمية نظراً لأن البوليمرات تكون عادة غير متطايرة. وجميع هذة الطرق لاتعطى نفس معدل الوزن الجزيئى لنفس البوليمر لأن قسماً منها تعتمد على قياس عدد جزيئات البوليمر الصغيرة. وعلى هذا الأساس نحصل على أوزان جزيئية مختلفة من القياسات المختلفة

طرق تعيين الأوزان الجزيئية العالية للبوليمرات:

يستخدم العديد من الطرق والأجهزة فى تعيين الأوزان الجزيئية العالية للبوليمرات مثل:الأزموميترات osmometers والطرق العديدة المعتمدة على تشتيت الضوء وقياس اللزوجة. والطرق المعتمدة على قوة الطرد المركزية. ويعبر الوزن الجزيئى للبوليمرات بدلالات مختلفة أعتماداً على خصائص بوليمرية معينة، وعلى الطريقة المستخدمة فى تعيين الوزن الجزيئى.

أنواع الأوزان الجزيئية للبوليمرات:

توجد ثلاثة أنواع من الأوزان الجزيئية للبوليمرات:

أبسط هذة الطرق هو المعروف بالمعدل العددى للوزن الجزيئى للبوليمر. ويعتمد هذا النوع من الوزن الجزيئى على عدد السلاسل الجزيئية دون الأهتمام بأوزانها. أما النوع الثانى من الأوزان الجزيئية للبوليمرات فتستند إلى أوزان أو كتل السلاسل البوليمرية وليس عددها، ويسمى هذا النوع من الأوزان الجزيئية بالمعدل الوزنى للوزن الجزيئى. أما النوع الثالث من الوزن الجزيئى فهو يعتمد على لزوجة محاليل البوليمر، ولذلك يسمى أحياناً بالمعدل اللزوجى للوزن الجزيئى، وهو أكثر دلالة على الوزن الحقيقى. وتتباين قيم الأوزان الجزيئية المختلفة للبوليمر بتباين الطرق المتبعة فى تعيينها. وتعتمد الطرق المعتمدة على الخواص الكمية للمركب على إنخفاض درجة التجمد، وأرتفاع درجة الغليان، والضغط الأسموزى.

تجزئة البوليمرات وتوزيع الوزن الجزيئى:

البوليمرات عبارة عن خليط غير متجانس من السلاسل البوليمرية المختلفة الأطوال، غير أن هذة السلاسل البوليمرية متشابهة فى خواصها الكيميائية، كما أن فصل هذا المزيج من الجزيئات المختلفة فى الحجم والمتشابهة فى التركيب غير ممكن بالطرق المتبعة فى فصل المركبات العضوية مثل التقطير التجزيئى والبلورة والأستخلاص والتسامى التى

تعتمد على درجة الغليان ودرجة الأنصهار وقابلية الذوبان، غير أن معظم طرق تجزئة البوليمرات تعتمد على أختلاف قابلية ذوبان سلاسل البوليمر بإختلاف أوزانها الجزيئية. إن الهدف من تجزئة البوليمرات فى الغالب يكون لتعيين طيف توزيع الوزن الجزيئى للبوليمر والذى يعتبر هام جداً من الناحية العملية لتأثيرة الكبير على الخواص الفيزيائية والميكانيكية والتكنولوجية للبوليمر. وهناك عدد من الطرق التى يمكن بواسطتها الحصول على طيف توزيع الوزن الجزيئى للبوليمر دون الحاجة إلى تجزئتة.

الفصل الثانى عشر

أنظمة تحضير البوليمرات

عند تصنيع البوليمرات من مونوميراتها فإن صفات البوليمر الناتج تعتمد على التفاعل الكيميائى المستخدم، كذلك تعتمد على النظام الذى أجرى بة تفاعل البلمرة. وتصنف الأنظمة التى تجرى بها تفاعلات البلمرة إلى نوعين رئيسيين:

1 - **نظام البلمرة المتجانس:** وفى هذا النظام تكون المتفاعلات مخلوطة تماماً مع بعضها، بحيث لايكون هناك غير صنف واحدone phase ويدخل فى هذا النظام عمليتى البلمرة:

أ- بلمرة المونومير الخالص: يتكون خليط التفاعل من المونومير النقى (مذاباً فية العامل الحفاز). ويشترط أن يكون البوليمر الناتج قابلاً للذوبان فى المونومير الموجود.

ب- البلمرة فى المحلول: يتكون خليط التفاعل من محلول متجانس من المونومير فى المذيب العضوى، والبوليمر الناتج قابل للذوبان فى هذا المذيب.

2 - **نظام البلمرة غير المتجانسة:** يتكون خليط التفاعل فى هذا النظام من صنفين أو أكثر، ويشتمل على عمليات البلمرة التالية:

أ- بلمرة المونوميرفى صورة غازيةgas phase polymerization

ب- بلمرة المونومير الخالص ولكن مع ترسيب البوليمر bulk polymerization

ج- بلمرة المعلقsuspension

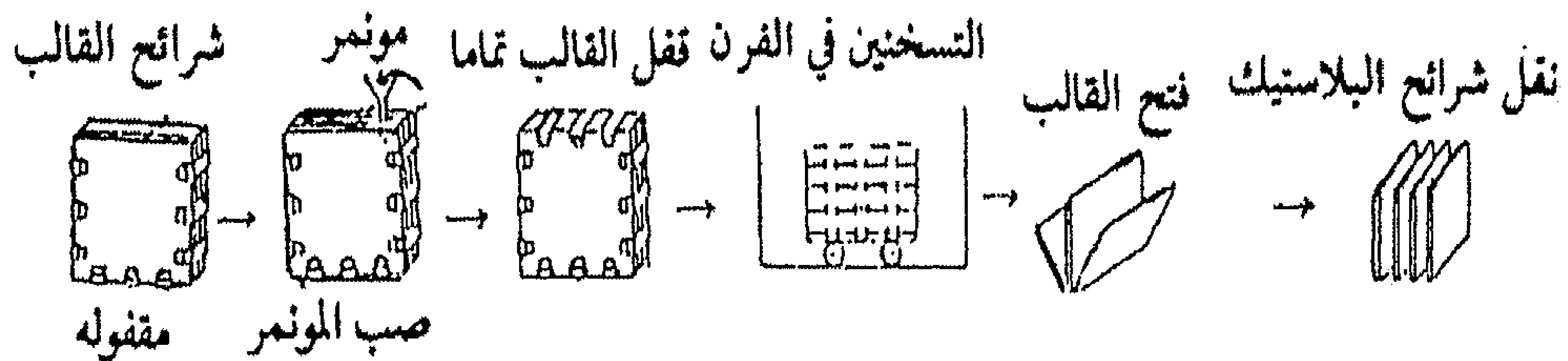
د- بلمرة المستحلب emulsion.

أولاً:نظام البلمرة المتجانس:

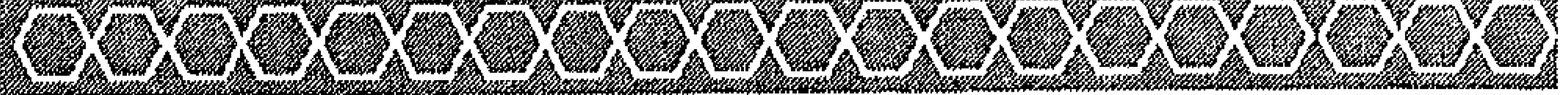
أ- بلمرة المونومير الخالصBulk polymerization:

تبدأ عملية البلمرة وخليط التفاعل لايحتوى إلا على المونومير الخالص مذاباً بة العامل الحفاز، وخلال عملية البلمرة يتم تحويل المونومير إلى بوليمر تدريجياً، وهو بدورة يذوب

فى المونومير ، بحيث ينتهى التفاعل بالحصول على كتلة البوليمر المتوقعة. وتفاعل البلمرة عموماً تفاعل طارد للحرارة، وبالتالى فإن نظام المونومير الخالص عملية نظام طاردة للحرارة، لذلك فإن لزوجة خليط التفاعل خلال عملية البلمرة يجب ألا تكون كبيرة حتى يمكن لحرارة التفاعل أن تتسرب من خليط التفاعل، بدون أن تتسبب فى إتلاف البوليمر المتكون نتيجة تكسير روابط البوليمر بالحرارة الزائدة، كما يمكن أن تتسبب تلك الحرارة فى تشكيل البوليمر بشكل أخر غير الشكل المتوقع. ولذلك فإن نظام بلمرة المونومير الخالص يناسب إجراء عمليات بلمرة التكثيف حيث يمكن تقليب خليط التفاعل، وإخراج فقاقيع المنتجات الثانوية، وذلك لأن بوليمرات التكثيف لها أوزان جزيئية منخفضة نسبياً، وبالتالى تكون لزوجتها منخفضة، ولكن فى حالة البلمرة بالاضافة لمونوميرات الفينيل يكون من الصعب إستخدام نظام المونومير الخالص، لأن معدل التفاعل السلسلى فى هذة الحالة يكون معدل سريع جداً ، مما يؤدى لأنتاج بوليمرات ذات أوزان جزيئية عالية فى فترة قصيرة. ويؤدى ذلك بدورة إلى رفع درجة لزوجة خليط التفاعل مما يمنع تسريب حرارة التفاعل الكبيرة والتى تتراوح مابين (10 – 12 كيلوسعر حرارى)، ولذلك فإن نظام بلمرة المونومير الخالص لايستخدم فى حالة بلمرة الأضافة، إلا فى حالات تحضير منتجات بلاستيك فى صورتها المشكلة الأخيرة مثل تغليف الأسلاك الكهربية، ومثل تحضير الواح البولى ميثيل ميثا أكريلات، حيث تتم بلمرة المونومير وخليط التفاعل فى قالب الصب النهائى للشكل المطلوب.



شكل (54) بلمرة المونومير الخالص فى تحضير الواح البولى ميثيل ميثا أكريلات.



إجراءات التغلب على مشكلة تسرب الحرارة فى نظام لبلمرة المونومير الخاص:

1 - إنتاج البوليمر فى صورة لوح رقيق مخصص لذلك. ونظراً لقلة سمك اللوح فإن الحرارة يمكنها أن تتسرب من خلال هذا السمك الرقيق.

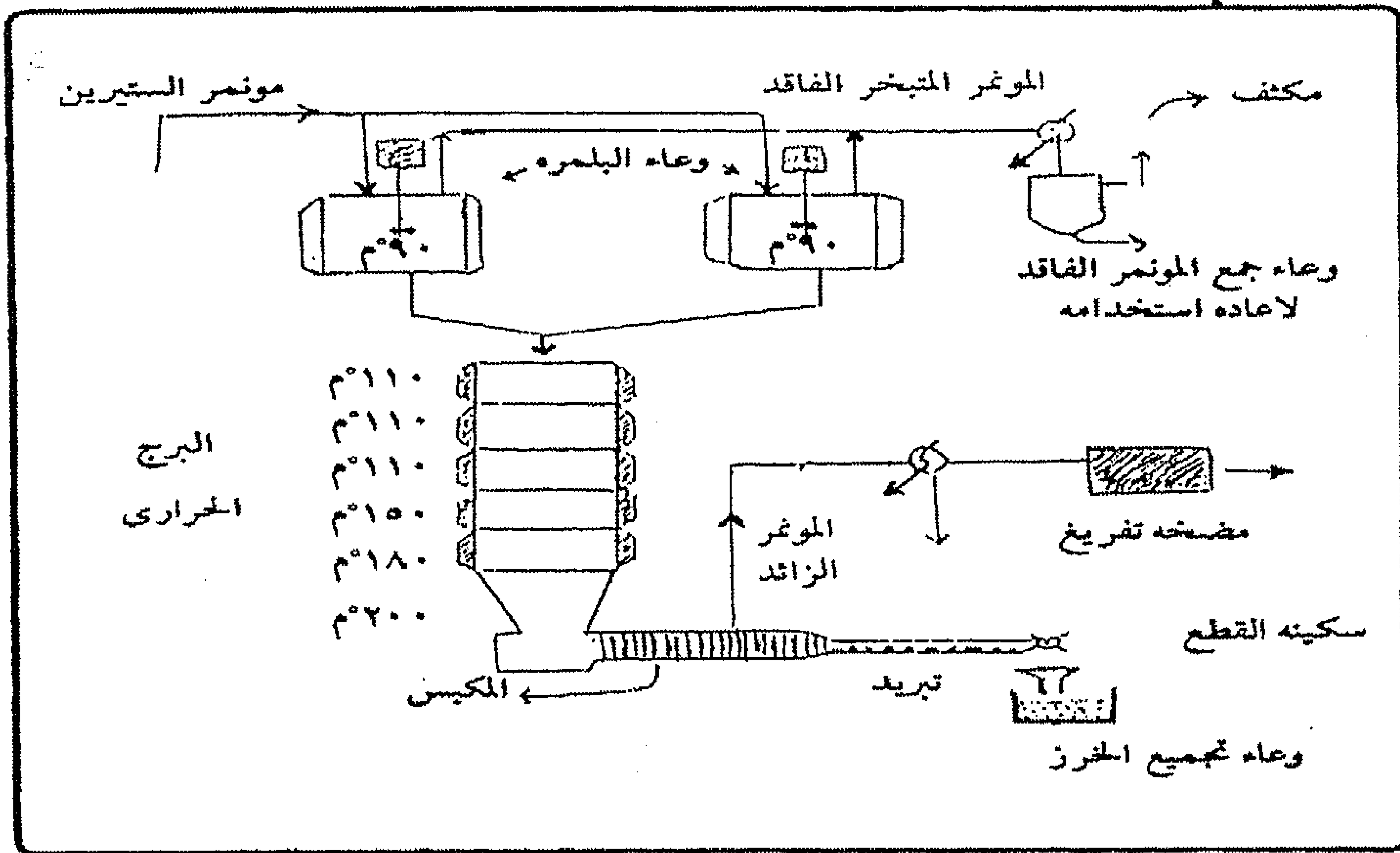
2 - الأحتفاظ بمعدل تفاعل منخفض ويتم ذلك إما بخفض درجة الحرارة، أو بخفض تركيز العامل المنشط ،ونتيجة لذلك فإن الفترة الزمنية التى نحصل فيها على اللوح تتراوح مابين 30 - 100 ساعة (وهى فترة زمنية غير مناسبة لأقتصاديات التشغيل والأنتاج الصناعى) ، وترتفع درجة الحرارة تدريجياً مع استهلاك المونومير.

3 - بدء البلمرة بجزيئات بوليمر بادئة صغيرة الوزن الجزيئى تكون موجودة فى صورة سائل ثقيل القوام viscous ويعتبر هذا السائل محلولاً للبوليمر الأولى فى المونومير. ويمكن تحضير هذا السائل بطريقتين، إما بإذابة بوليمر فى المونومير، أو بدء عملية المونومير الخالص فى وعاء منفصل ثم نقلة إلى لوح الصب. وبدء البلمرة بهذا السائل يعنى أن جزءاً من عملية تحول المونومير إلى بوليمر قد تم، مما يؤدى للتخلص من جزء من حرارة التفاعل ويسرع من عملية البلمرة.

4 - إجراء عملية البلمرة للمونومير الخاص بعملية مستمرة مع تعرض البلمرة إلى سطوح كبيرة لتسريب الحرارة.

العملية المستمرة لبلمرة المونومير الخالص فى الصناعة:

يمكن عن طريق هذة العملية الهامة صناعياً إنتاج بوليمرات من مشتقات الفينيل وتجهيزها فى صورة خرز لأستخدامها فيما بعد فى عمليات تشكيل البلاستيك.



شكل رقم (55) الطريقة المستمرة لبلمرة الستيرين بطريقة المونومير الخالص.

ويتم تحويل أكثر من 40% من المونومير فى وعائى التفاعل تحت التقليب، وبعد ذلك يمرر خليط التفاعل الذى يحتوى على البوليمر من أسفل إلى برج حرارى تزداد فية درجات الحرارة تدريجياً وذلك لحفظ درجة اللزوجة عند الدرجة المعقولة والتى يمكن معها تحريك خليط التفاعل. وتساعد زيادة درجة الحرارة على إتمام تفاعل البلمرة. ويمر خليط التفاعل من برج الحرارة إلى مكبس لأخراج البوليمر الناتج. والمكبس مزود بغلاف مثقب حيث يعرض البوليمر الناتج إلى تفريغ لشفط أى مونومير موجود بدون تفاعل، ثم يترك البوليمر ليبرد قليلاً ثم يقطع فى صورة خرز.

مزايا وعيوب نظام بلمرة المونومير الخالص:

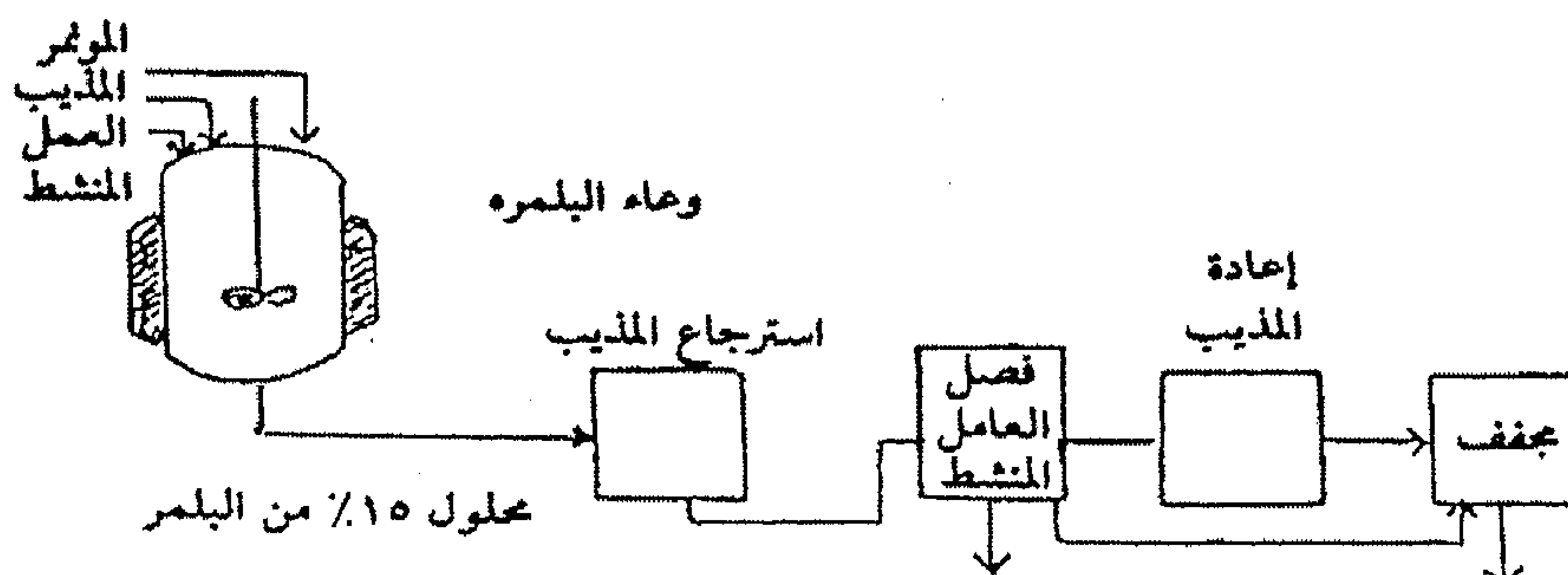
أولاً: المزايا: 1 - البوليمر الناتج يكون نقياً جداً نظراً لعدم وجود مكونات أخرى فى خليط التفاعل ماعدا المونومير والعامل الحفاز. ويعتبر نقاء البوليمرات من المتطلبات الهامة جداً فى بعض التطبيقات الصناعية مثل مجال استخدامات الكهرباء أو الضوئيات. ويمكن أن يتكون البوليمر وهو فى قالب الصب لأعداد منتج البلاستيك فى شكلة النهائى خصوصاً

إذا كان مرغوباً فى إضافة مادة لعمل روابط عرضية cross-links فى البوليمر المطلوب - وتعطى عملية بلمرة المونومير الخالص أكبر نسبة ناتج من البوليمر بالنسبة لحجم وعاء التفاعل.

ثانياً:العيوب: من الصعب إدارتها نظراً لمشكلة تسرب الحرارة، وفى بعض الأحيان تكون العملية بطيئة مما يقلل من أقتصاديات الأنتاج، وإذا تعرض البوليمر لحرارة عالية نتيجة الحرارة المطرودة من التفاعل، فإن ذلك يعطى بوليمراً منخفض الوزن الجزيئى. وفى بعض الأحيان يكون من الصعب التخلص من أخر آثار المونومير غير المتفاعل، لاسيما فى حالة الحاجة إلى البوليمر وأستخدامة فى تغليف الغذاء ومايتطلبة ذلك من قيود على وجود الشوائب فى البوليمر.

ب- البلمرة من المحلول: يتم فى هذا النظام إذابة المونومير فى مذيب معين يصلح لأذابة العامل الحفاز، كما يصلح لأذابة البوليمر الناتج بحيث يكون خليط التفاعل متجانساً فى بداية ونهاية البلمرة. ويمتاز هذا النظام بتسريب حرارة التفاعل الكبيرة(نتيجة للسعة الحرارية للمذيب) واستغلالها فى تسخين المذيب وتبخيرة ويمكن بالطبع إعادة تكثيفة. ويناسب هذا النظام بلمرة مونوميرات الفينيل بغير الطريقة المستمرة، كما وجد أنة يناسب جداً البلمرة فى وجود العوامل الآيونية، وعمليات البلمرة فى وجود العوامل الحفازة غير المتجانسة مثل عامل زيجلر - ناتا. وقد أمكن بلمرة مونومير الأيزوبيوتيلين فى وجود حامض لويس عند درجة حرارة - 5، 65 م^5

وبإستخدام الأيثيلين السائل كمذيب عند هذة الدرجة المنخفضة من الحرارة.



شكل (56) مخطط يوضح أجزاء العملية الصناعية الخاصة ببلمرة الأيزوبيوتيلين بنظام بلمرة المحلول.

ويتم فى هذة العملية الصناعية التخلص من الحرارة الزائدة إما بتبخير المذيب وأعادة تكثيفة، أو استخدام أغلفة تبريد، أو مبادلات للحرارة الخارجية، أو استخدام خليط من أى من هذة الطرق. ويجب إجراء التفاعل عند درجة حرارة أعلى قليلاً من درجة انصهار البوليمر الناتج، وإذا تمت العملية عند درجة حرارة أقل من درجة حرارة انصهار البوليمر فإن البوليمر عندما يتكون يترسب ونحصل فى النهاية على معلق للبوليمر بدلاً من محلول مجانس للبوليمر فى المذيب. وفى النهاية يفصل المذيب والمونومير الذى لم يتفاعل بإدخال الماء الساخن أو البخار، ونحصل بذلك على معلق من البوليمر فى الماء الداخل. وبعد تجفيف البوليمر يصبح فى صورة قطع صلبة غير منتظمة الأبعاد. ويتم بعد ذلك إدخال هذة القطع فى ماكينات الحقن لصبها وسحبها وتقطيعها بعد ذلك إلى خرز. وإذا كان البوليمر الناتج مطاطاً فإن هذة القطع التى تنتج من العملية الصناعية توضع فى بالات للشحن إلى مصانع التشكيل.

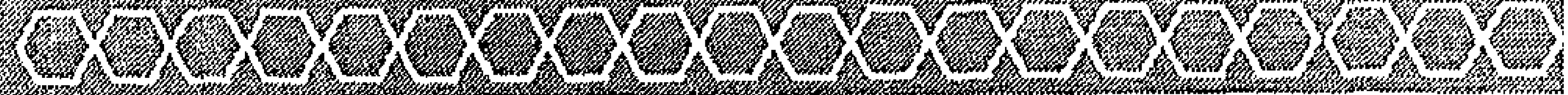
مميزات نظام البلمرة من المحلول المتجانس: سهولة عملية تسريب حرارة تفاعل البلمرة- يمكن استخدام البوليمر الناتج فى صورة المحلول فى المذيب كما هو الحال عند استخدامات البوليمرات فى صناعة البويات.

عيوب نظام البلمرة فى المحلول المتجانس: استخدام كميات كبيرة من المذيب ويعنى ذلك تكلفة مالية عالية، وكذلك وجود خطورة من قابلية للأشتعال وقد يكون ساماً- فصل المذيب واسترجاعة يحتاج لمعدات تكنولوجية متقدمة ومكلفة- التخلص من أخر آثار المذيب مكلف اقتصادياً- استخدام المذيب كمادة لاتدخل فى عملية البلمرة يجعل ناتج التفاعل قليلاً بالنسبة لحجم وعاء التفاعل. كما يؤدى استخدام المذيب إلى تصغير الوزن الجزيئى للبوليمر الناتج من خلال احتمال حدوث نقل لمركز نشاط سلسلة البوليمر إلى المذيب.

2 - نظام البلمرة غير المتجانس:

أ- بلمرة المونومير فى الصورة الغازية:

يستخدم المونومير فى هذا النظام فى الصورة الغازية، وغالباً مايكون مونومير الفينيل محتوياً على مجموعات قطبية. ويتم تنشيط وبدء التفاعل بالأشعاعات الضوئية.



ويظهر البوليمر عند تكونة كسحابة بيضاء تنفصل كصنف أخر، ولذلك فإن باقى خطوات العملية البوليمرية من مرحلة نمو البوليمر وخطوة إنهاء البلمرة تتم فى الصنف الصلب بعد ذلك. ولايستخدم هذا الصنف كثيراً فى الصناعة. ويمكن أعتبار بلمرة غاز الأيثيلين تحت الضغط العالى عملية بلمرة فى الصورة الغازية، ولكن فى هذة الحالة فإن خطوات عملية البلمرة تتم فى مصهور البوليمر عالى اللزوجة.

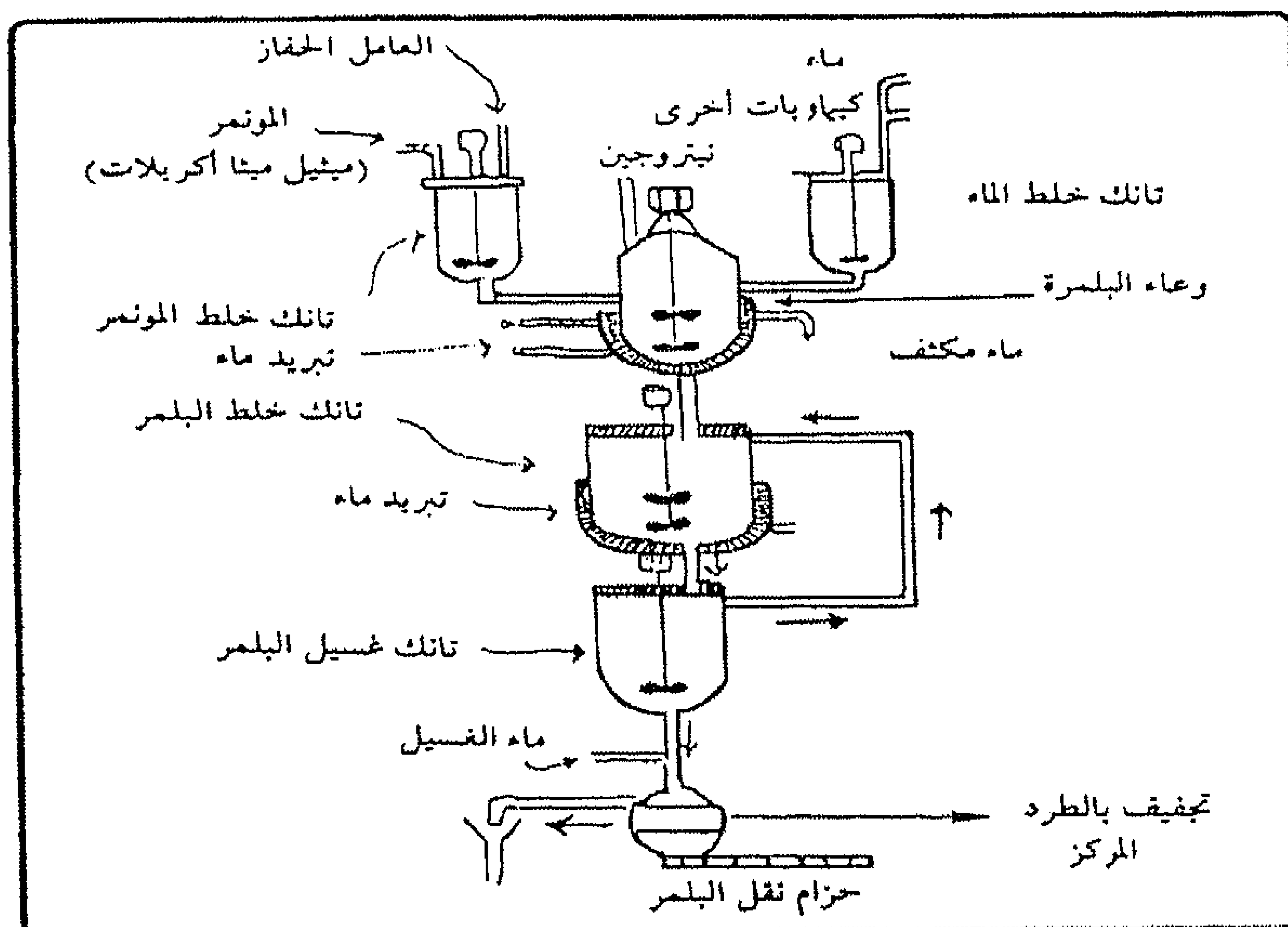
ب - البلمرة من المونومير الخالص ومع ترسيب البوليمر الناتج:

تبدأ عملية البلمرة بالبوليمر الخالص المذاب فية العامل الحفاز، ولكن البوليمر الناتج لايمكنة الذوبان فى المونومير ولذلك عندما يتكون فإنة ينفصل إلى صنف ثان ولذلك يعتبر نظام البلمرة هذا نظاماً غير متجانس، ومن أمثلة البلمرة بهذا النظام بلمرة مونوميرات كلوريد الفينيل وكلوريد الفينيلين وتراى فلورو إيثيلين والأكريلونيتريل.

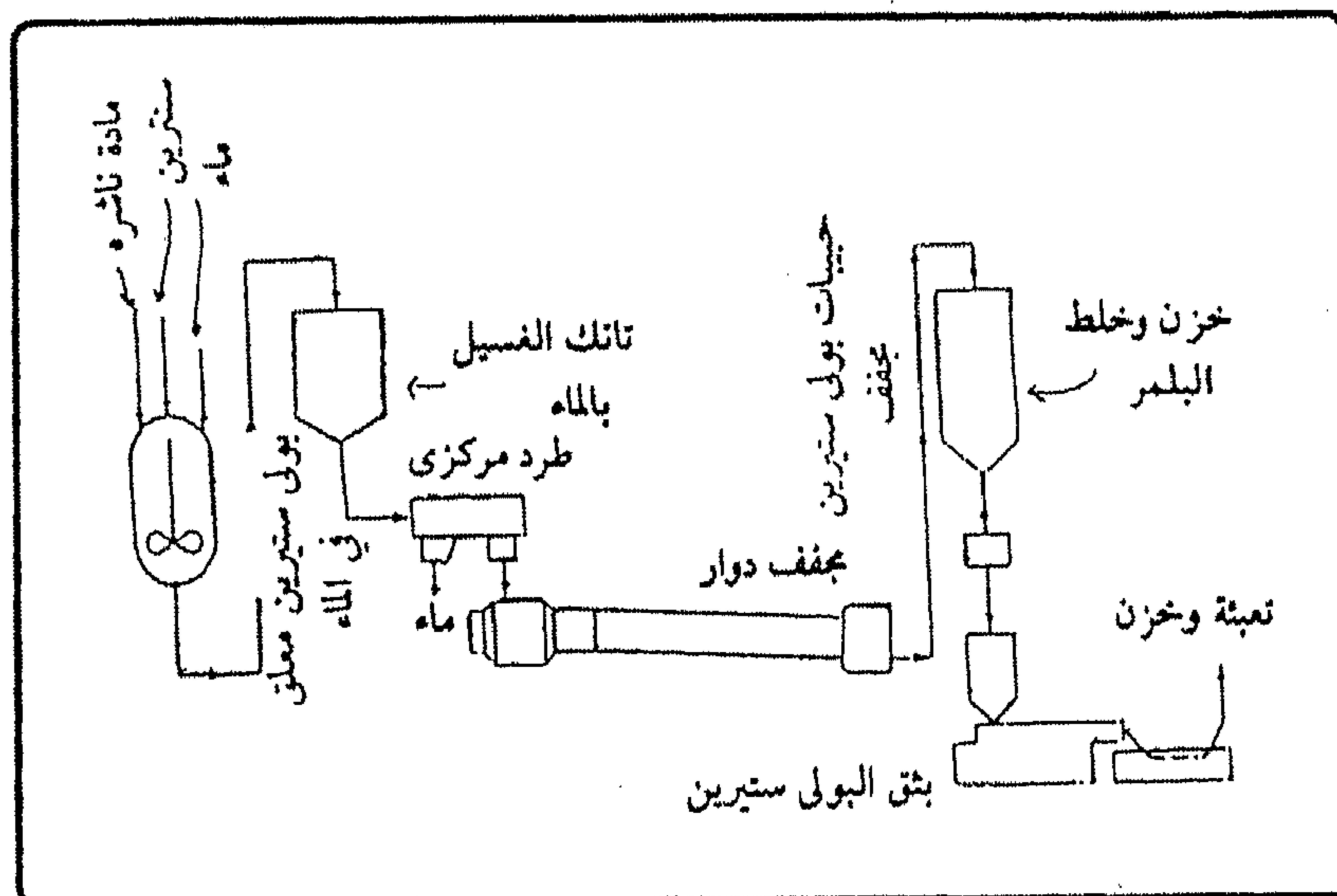
ج - بلمرة المعلق:

تتم البلمرة فى هذا النظام فى الوسط المائى ويكون المونومير غير قابل للذوبان فى الماء، ولكن يمكن تكوين معلق منة فى الماء بحيث يصل قطر قطرة المعلق فى المدى (0،01 - 1، 0مم). ويمكن الوصول إلى هذا الحجم الصغير لقطرة المونومير المعلق نتيجة للتقليب السريع للمونومير فى الماء مع إضافة مواد منشطة للسطح تساعد على حفظ قطرات المونومير المعلق متباعدة وهذة المواد تسمى بالمواد المثبتة، وهى عبارة عن بوليمرات تذوب فى الماء ووظيفتها زيادة التوتر السطحى بين الأصناف الموجودة حتى تبعدها عن بعضها وتمنع امتزاجها وترسبها، ومن أمثلة هذة المواد:بوليمر كحول البولى فينيل، بوليمر ميثيل السليولوز، الجيلاتين، و بوليمر اكريلات الصوديوم. كما يمكن كذلك استعمال مسحوق ناعم جداً من كربونات الماغنسيوم. ويجب أن يكون العامل الحفاز المستعمل فى هذا النظام ذائباً فى المونومير. وفى نهاية عملية البلمرة فإن البوليمر الناتج يكون فى صورة كريات معلقة فى الماء تنقى بغسلها بالماء وتجفف. وتستخدم كريات البوليمر مباشرة فى التطبيقات الصناعية للتشكيل. ويستخدم هذا النظام فى تحضير البوليمرات التى تتميز بشفافيتها مثل

البولى ستيرين، والبولى ميثيل ميثا اكريلات، وكذلك فى بلمرة كل من: بولى كلوريد الفينيل، وبولى فينيل كلوريد، وبولى أكريلونتريل.



شكل رقم(57) بلمرة الميثيل ميثا أكريلات بنظام بلمرة المعلق.



شكل رقم (58) بلمرة الأستيرين بنظام بلمرة المعلق.

وتستلزم العملية إدخال غاز النيتروجين فى وعاء البلمرة قبل إدخال الماء والمونومير مع العامل الحفاز، كما يجب أن يكون وعاء التفاعل مبطناً من الداخل بالزجاج وتكون سعتة فى حدود 20000 جالون. وأهم عامل لأنجاح عملية بلمرة المعلق هو استمرار التقليب الشديد لاسيما فى الفترة التى يصل فيها التفاعل من 20 – 70 % من تحول المونومير، لأنة فى مرحلة ماقبل ال20 % تحول يكون المونومير فى الصورة السائلة ويسهل إعادة تعليقة فى الماء، وبعد 70 % يكون البوليمر فى صورة جسيمات صلبة لاتميل للترسيب مع بعضها، وفى حالة انخفاض معدل التقليب فإن البوليمر كلة يتجمع فى صورة كتلة واحدة كبيرة، وتكون كريات البوليمر الناتج سهلة فى التعامل معها وهى رطبة ومبللة، ولكن عند جفافها يتولد على سطحها كثير من الشحنات الكهربية الأستاتيكية. وتميل نتيجة لذلك إلى الألتصاق مع أى شىء، وتباع هذة الكريات إلى مصانع تشكيل البلاستيك مباشرة. ومن الأستعمالات الهامة لهذة الكريات إنتاج راتنجات التبادل الآيونى من مشتقات البولى ستيرين.

مميزات عملية بلمرة المعلق: يمكن التخلص من حرارة البلمرة بسهولة فى الوسط المائى– نحصل على البوليمر فى صورة بسيطة يمكن التعامل معها.

عيوب عملية بلمرة المعلق: كمية الناتج منخفضة بالنسبة لحجم وعاء التفاعل– درجة نقاوة البوليمر قليلة بالمقارنة بالبوليمر المنتج بنظام المونومير الخالص، نظراً لأحتمال وجود بعض الشوائب من المواد المثبتة الأضافية عالقة بسطح كريات البوليمر– يصعب إجراء العملية فى صورة مستمرة.

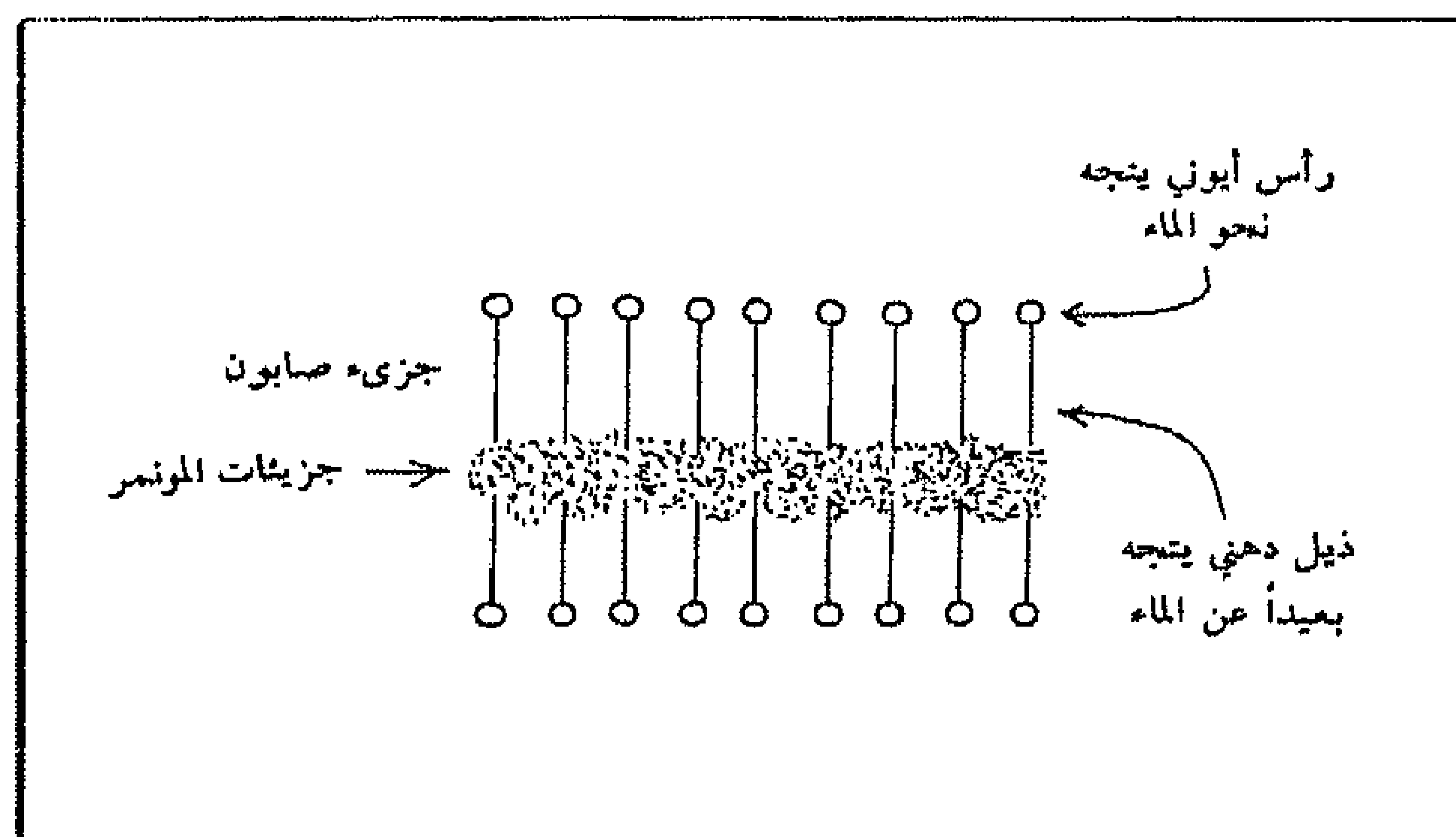
د– **بلمرة المستحلب:** نظام بلمرة المستحلب مثل نظام بلمرة المعلق يتم فى وسط مائى، ولكن تختلف بلمرة المستحلب عن بلمرة المعلق بالنسبة لنقطتين أساسيتين:

1 – العامل الحفاز فى بلمرة المستحلب يكون مركب قابل للذوبان فى الماء، ولكنة فى بلمرة المعلق يذوب فى المونومير.

2 – حجم حبيبة البوليمر المتكون فى بلمرة المستحلب يكون متناهى فى الصغر.

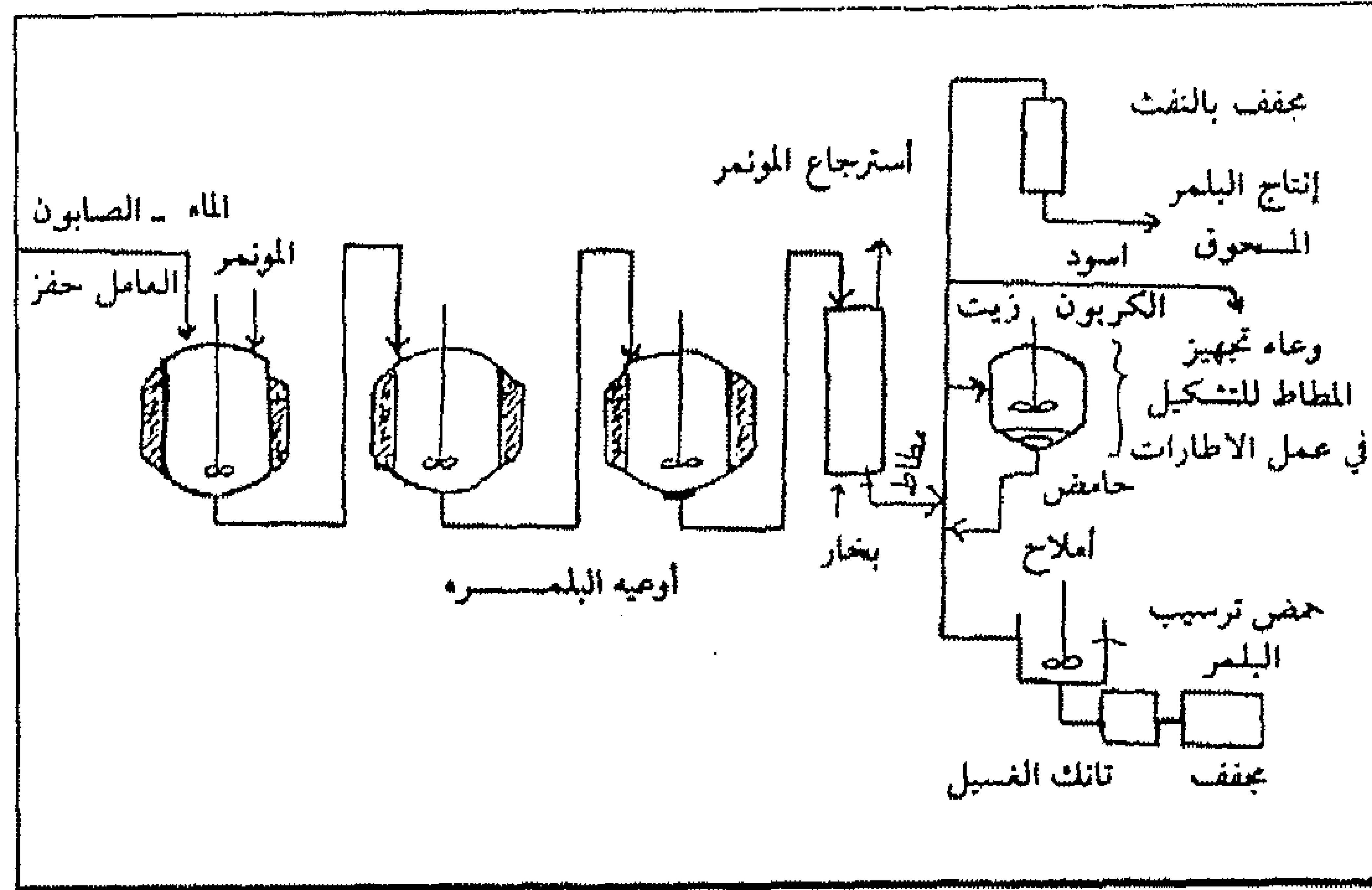
ويدخل الصابون كمكون رئيسى فى خليط التفاعل، لأنة هو المسؤل عن عمل مستحلب

المونومير ونشرة فى الوسيط المائى، وبالتالى يكون مسؤلاً عن تكوين البوليمر وبقائة فى صورة المستحلب. وعلى هذا يكون خليط التفاعل متكوناً من:مونومير لايذوب فى الماء، وعامل حفاز يذوب فى الماء، وصابون لأستحلاب المونومير فى الماء ، ووسط مائى. وفى أول التفاعل تنتظم جزيئات الصابون فى تجمعات تتكون كل خلية من 5 – 60 جزىء صابون.



شكل رقم (59) خلية من جزيئات الصابون داخل فيها جزيئات المونومير.

ويدخل بعض جزيئات المونومير بداخل خلايا الصابون، ولكن معظم جزيئات المونومير تكون خارج خلايا الصابون، وفى صورة مستحلبة لقطرات دقيقة جداً منتشرة فى الوسط المائى. وقد ابتكر نظام بلمرة المستحلب خلال فترة الحرب العالمية الثانية لأنتاج مطاط صناعى بعد أن قطعت موارد المطاط الطبيعى من الشرق الأقصى عن الولايات المتحدة الأمريكية، وكان هذا الأبتكار من أروع مابتكرة الكيميائيون حيث نجحوا فى إنتاج مطاط صناعى ببلمرة خليط من مونومير الأستيرين مع البيوتادايين، وهو المعروف بإسم مطاط (SBR) ومازال هذا المطاط من أروع أنواع المطاط الصناعى التى ابتكرها الكيميائيون.



شكل رقم(60) إنتاج مطاط (SBR) بطريقة بلمرة المستحلب.

جدول رقم (24) تركيب خليط بلمرة إنتاج مطاط SBR))

اسم المادة	النسبة الوزنية	اسم المادة	النسبة الوزنية
بيوتادايين	75	صابون	5.2
ستيرين	25	فوق كبريتات البوتاسيوم (عامل حفاز)	0.5
ماء	180	لورال ميركبتان.	0.3

وتشتمل العملية الصناعية على أوعية البلمرة التى يجب أن تبطن بالزجاج، وينتج البوليمر منها وهو فى صورة المستحلب المطاطى(اللاتكس)، ويمكن أن ينقل هذا اللاتكس

أولاً: إلى وعاء التجهيز لأستعمالة فى تشكيل الأطارات مثلاً بإضافة المواد اللازمة مثل أسود الكربون وغيرة من الأضافات اللازمة.

ثانياً: قد ينقل اللاتكس إلى أبراج تجفيف بالبثق، وبذلك نحصل على البوليمر فى صورة مسحوق.

ثالثاً: يرسب البوليمر من اللاتكس بعملية ترسيب بإستخدام الأحماض والأملاح، ويتبع الترسيب فصل البوليمر وهو فى صورة قطع غير منتظمة تجفف وتشحن.

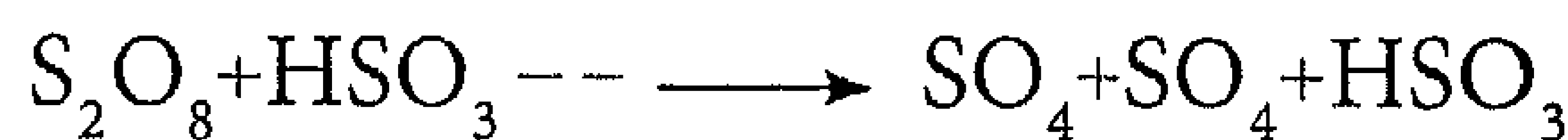
مميزات عملية بلمرة المستحلب: العملية سهلة فى إدارتها ودرجة اللزوجة لوسط التفاعل منخفضة بالنسبة لعملية البلمرة فى المحلول بنفس التركيز، كما أن وجود الماء بسعتة الحرارية الكبيرة يساعد على تسرب حرارة التفاعل الكبيرة. ويمكن الحصول على معدل عال للتفاعل كما يمكن إنتاج جزيئات بوليمر بوزن جزيئى عالى، من خلال استعمال درجة تركيز عال من الصابون، ودرجة تركيز أقل من العامل الحفاز. ويستخدم البوليمر وهو فى صورة مستحلب اللاتكس الناتج فى صناعة البويات واللواصق وغيرها، كما أن البوليمر ينتشر بشكل جيد فى المستحلب.

عيوب عملية بلمرة المستحلب: صعوبة الحصول على بوليمر نقى-الحاجة إلى عمليات تكنولوجية عالية للحصول على البوليمر فى الصورة الصلبة- وجود الماء يقلل من كمية الأنتاج بالنسبة لحجم وعاء التفاعل.

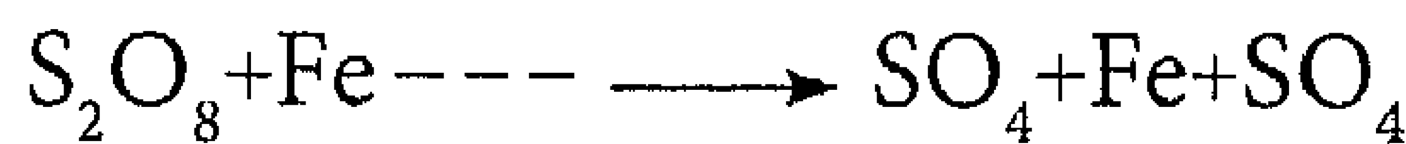
أنظمة إنتاج الشقوق الحرة اللازمة لعملية البلمرة من المستحلب:

من الضرورى أن يكون العامل الحفاز(مصدر الشقوق الحرة اللازمة) لة قابلية للذوبان فى الماء فلذلك لايصلح استخدام مركب بيروكسيد البنزويل لانة لايذوب فى الماء. وقد وجد أن أنسب مصادر الشقوق الحرة هو مركب فوق كبريتات البوتاسيوم، أو فوق كبريتات الأمونيوم potassium or ammonium persulfate

أنظمة الأكسدة والأختزال: وجد أنة بدلاً من استعمال مركبات فوق الكبريتات بمفردها فإنة من الأفضل استخدامها فى وجود عامل مختزل مثل ثيوكبريتيت البوتاسيوم $KHSO_3$ أو كبريتات الحديدوز ferrous sulfate وتنتج الشقوق الحرة من خلال تفاعل الأكسدة والأختزال التالى:



$$S_2O_8 + HSO_3 -- \longrightarrow SO_4 + SO_4 + HSO_3$$



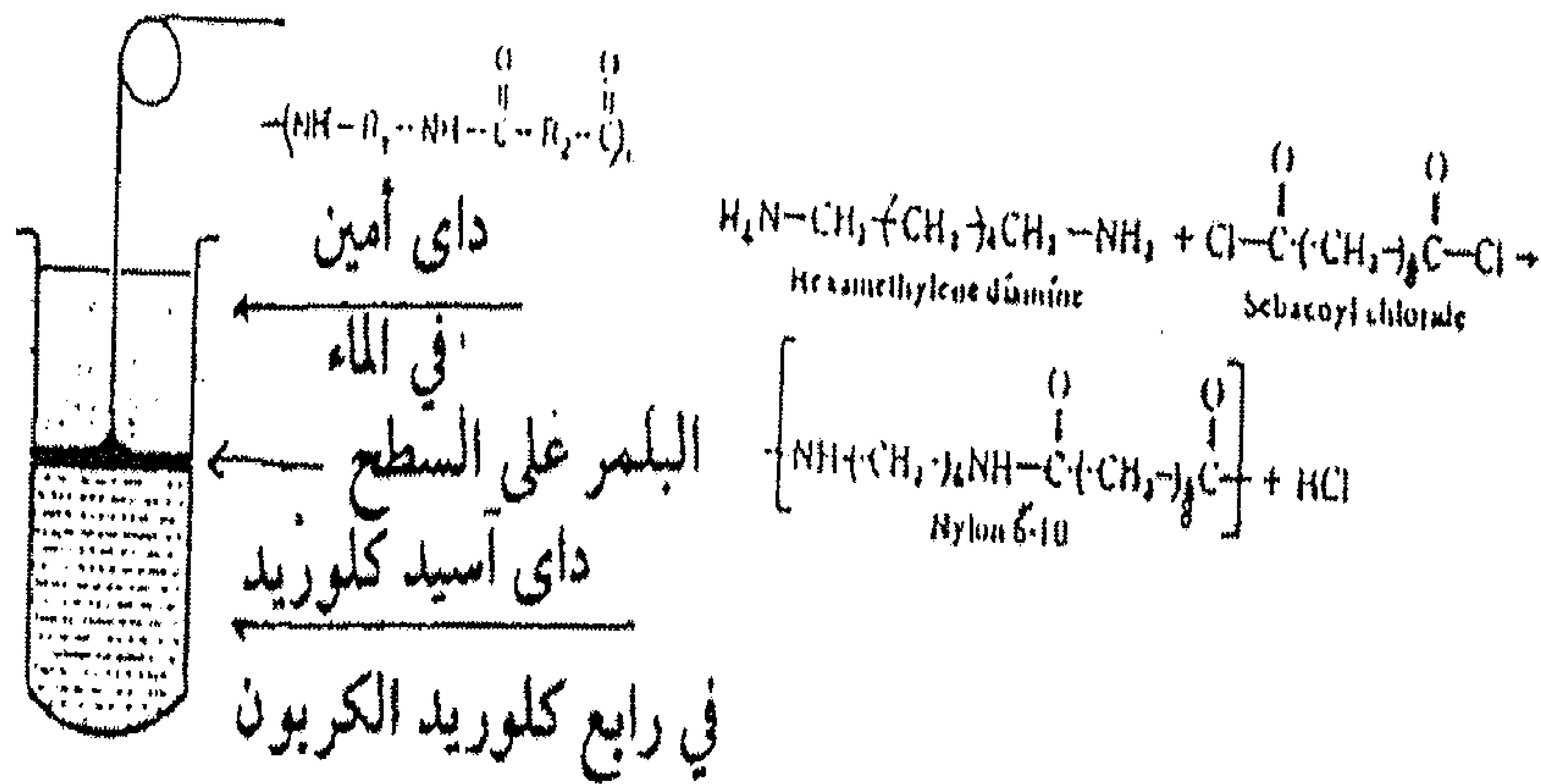
$$S_2O_8 + Fe --- \longrightarrow SO_4 + Fe + SO_4$$



$$HSO_4 + Fe - \longrightarrow HSO_3 + Fe$$

نظام البلمرة من السطح بين الصنفين :

تعتمد هذة الطريقة على تفاعل بين مونوميرين أحدهما يذوب فى الماء، والأخر يذوب فى مذيب عضوى لايمتزج بالماء. وتحت الظروف المناسبة تبدأ البلمرة عند سطح الأتصال بين السائلين. ومن أمثلة هذا النوع من البلمرة تجربة إنتاج حبل النايلون وفية ينتج بوليمر البولى أميد(النايلون610) بالتفاعل بين هكسا ميثيلين داى أمين hexamet-ylene diaminë المذاب فى الماء مع المونومير الأخر، وهو ثنائى كلوريد حامض اسباسيك sebacic dichloride المذاب فى مذيب عضوى مثل رابع كلوريد الكربون.

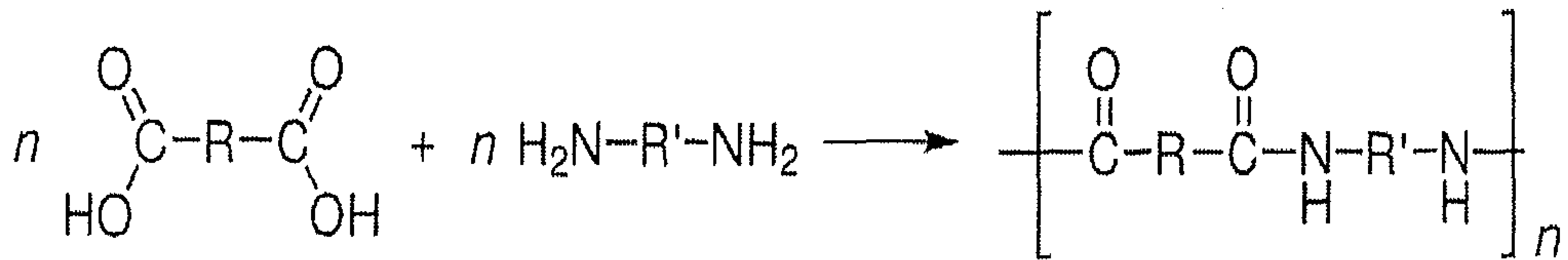


شكل رقم(61) البلمرة من السطح بين صنفين(تجربة حبل النايلون)

ويضاف محلولا البوليمرين إلى بعضهما فى وعاء البلمرة بدون تقليب، فيظهران على شكل طبقتين غير ممتزجتين، وعند إضافة قطرة من محلول النشادر(كوسط قاعدى لأمتصاص حامض الهيدروكلوريك الناتج من تفاعل البلمرة) فإن بوليمرالنايلون 610 يتكون فى الحال على سطح الأنفصال بين محلولى المونوميرين ويمكن سحبة بإدخال قضيب زجاجى، ويلف البوليمر بعد ذلك على القضيب الزجاجى بتدوير القضيب بصفة مستمرة إلى أن ينتهى تركيز المونوميرات. ويمكن أنتاج النايلون بهذا النظام، ولكنة بطريقة مختلفة بحيث يمكن خلط مخلولى المونوميرين فى خلاط سريع ويتكون البوليمر اثناء التقليب السريع على شكل حبيبات معلقة، وذلك عند سطوح الأنفصال العديدة بين قطرات محلولى الخيط، ويشبة البوليمر الناتج البوليمرات التى تنتج بنظام بلمرة المعلق.

اسم النايلون:

تم اشتقاق اسم النايلون من الصفة الجاذبة للجوارب النسائية المصنوعة من النايلون وهي مقاومتها للتمزق. فبدل استخدام الاسم التقنى البولى أميد 6،6 تم اقتراح اسم NO RUN أى لا تجرى إلا أنه لم يقبل من قبل شركة دوبونت التى أرادت اسماً تجارياً. ومع أن الجوارب المصنوعة من هذه الألياف كانت جيدة، ولكنها حقيقة ليست ثابتة على الساق، ولذلك رفض الاسم. فاقترح عكس اللفظ أى NURON إلا أنه لم يقبل أيضاً، إلى أن تم الاتفاق على اسم نايلون NYLON. تمكن فريق باحثى شركة ديبونت برئاسة دلاس كاروثرز من تطوير أول نسيج أنتج صناعياً بشكل كامل والذى أطلق عليه اسم (النايلون) وقدم الفريق النسيج لصنع الجوارب النسائية التى عرضت أولى تصميمها فى المعرض الدولى فى نيويورك 1939 وفى معرض البوابة الذهبية فى سان فرانسيسكو، ثم عرض الجورب النسائى العام الذى تلاه وحقق نجاحاً كبيراً وغزا الأسواق، ثم بوشر باستخدام النايلون فى صناعات السيارات والمفروشات. وأصبح النايلون علامة فارقة فى تاريخ الأنسجة الصناعية الجديدة فى القرن العشرين، أما الاسم الذى أعطى لهذا المنتج فهو ناتج عن دمج اختصار لكلمتى نيويورك NY ولندن LON فأصبح الاسم NYLON نايلون. البولى أميد نوع من أنواع البوليمرات التى لديه مستقبل واعد جداً، وذلك بفضل الخصائص الميكانيكية والكيميائية، يضاف إلى ذلك تميزه بالمقاومة الخارقة للعوارض الطبيعية التى يمكن أن يتعرض له. ما يميز بين مختلف أنواع البولى اميد هو درجة حرارة الذوبان وبالتالى المقاومة فى وجة الحرارة المرتفعة مقدرتها على الصمود. و أما سلبيات هذا النوع من البوليمر فهو خاصية امتصاصه للماء وذلك يعود إلى أن هذه الخاصية موجودة بمجموعة الأمين، وهذا يعد مؤشر سلبى للمادة النهائية، حيث أن امتصاص الماء قد يؤدى إلى مشاكل عدة فى نوعية وكفاءة المنتج النهائى المطلوب الوصول إليه.



التفاعل العام للنايلون.

انتــاج النــايلون:

يوضح الجدول (25)

العمليات الصناعية، المواد الخام والمنتجات من هذه العمليات.

البلمرة	فى هذه العملية الكيماوية يتم انتاج بوليمر النايلون باستخدام مادة كابرولكتام (caprolactum)وحامض الخليك .
تقطيع خرز النايلون	يمر حبل بوليمر النايلون على ماكينة تقطيع تقوم بتحويل الحبل المستمر الى خرز النايلون.
الصهر	فى هذه العملية يتم صهر خرز النايلون، ثم يضخ الى فونيه غزل ذات ثقوب دقيقة حسب النعومة المطلوبة.
الغــزل	يضخ البوليمر المصهور من خلال ثقوب فونيه الغزل، وبمجرد خروج المصهور من الثقوب يقابله هواء بارد فتتجمد الشعيرات، وينتج شعيرات النايلون المستمرة.
السحب والبرم	فى هذه العملية يجرى شد على الخيوط الناتجة، ثم تعطى برمات ويتم تدويرها على بكر بالشكل المطلوب لانتاج خيوط نايلون بشعيرات مستمرة.
التضخيم	تجرى هذه العملية على خيوط النايلون لاعطائها شكلاً متضخماً، وذلك بتسخين الخيط ثم تجعيد الشعيرات وتبريدها لانتاج خيوط النايلون ذات المطاطية العاليه
السحب والتجعيد	تجرى هذه العملية فى خط انتاج الياف النايلون، حيث تجمع أشرطة الشعيرات المستمرة من فونيات الغزل ويجرى عليها شد وتجعيد .
التقطيع والكبس فى بالات	تمر طبقة الشعيرات المستمرة المجهزة الى ماكينة التقطيع حيث يتم تقطيع الشعيرات المستمرة الى ألياف بطول الياف الصوف.

جدول (26) صناعة النايلون

العملية	المدخلات	الوظيفة	المنتج
البلمرة	خرز كابر ولكتام	تكوين بوليمر النايلون	حبل بوليمر النايلون
تقطيع خرز النايلون	حبل بوليمر النايلون	تقطيع حبل النايلون إلى خرز	خرز النايلون
انصهار الخرز	خرز نايلون	تسخين الخرز للإنصهار	نايلون مصهور
الغزل	نايلون مصهور	دفع مصهور النايلون من خلال فونيات الغزل	شعيرات نايلون مستمرة على بكر
السحب والبرم	شعيرات نايلون مستمرة	سحب الفيلامنت وبرمها الى خيوط	خيوط نايلون فيلامنت
تضخيم الخيط	خيط شعيرات مستمرة	تحويل الخيط من مظهر حريرى إلى مظهر مضخم	خيط نايلون مضخم
السحب والتجعيد والتقطيع	تجمع حبال الشعيرات المستمرة	ضبط الدنير والتجعد والتقطيع إلى ألياف	ألياف نايلون متجعدة
الكبس فى بالات	الياف النايلون ورق بولى اثيلين رباط بولى بروبلين	تعبئة الألياف فى بالات	بالات ألياف نايلون

انتــاج البـوليستر

يوضح الجدول (27)

العمليات الصناعية، المواد الخام والمنتجات من هذه العمليات

انتاج وحدة الاستر	فى هذه العملية يتم تفاعل كيميائى بين مونواثيلين جليكول، دايميثايل تيرفثاليت لانتاج دايجليكول ترفثاليت
البلمرة	تجرى عملية البلمرة للمركب دايجليكول تيرفثياليت لانتاج بوليمر البوليستر
الغزل	تجرى هذه العملية لإنتاج الألياف حيث يضخ بوليمر البوليستر المصهور الى فونيات الغزل التى بها عدد كبير من الثقوب، وتخرج الشعيرات المستمرة فيقابلها تيار هواء بارد فتتجمد، ويجمع الحبل الناتج فى علب أسطوانية لتغذية المرحلة التالية. وتعتمد دقة الشعيرات الناتجة على قطر فتحات فونيات الغزل.
الشـد والتجعيـد	فى هذه العملية يجمع عدد كبير من اشرطة الشعيرات المستمرة ويجرى عليها الشد ثم التجعيد وتجهز بغسلها واضافة بعض المواد
التقطيع والكبس فى بالات	تمر طبقة شعيرات البوليستر المستمرة بعد تجهيزها وتجعيدها الى ماكينة التقطيع، حيث تقطع الشعيرات المستمرة الى طول شعيرات القطن، أو طول شعيرات الصوف، ثم تكبس الألياف فى بالات وتغطى بشرائح البولى إيثيلين.
الغــزل	فى هذه الحالة (للخيوط) يكون عدد الشعيرات فى الفونية الواحدة هو العدد المكون للخيط، وهو أقل بكثير من عدد الشعيرات فى حالة انتاج الالياف. والخيوط الناتجة من الغزل تعرف بخيوط "POY" أى الخيوط التى لم تترتب جزيئاتها بعـد.
بــرم الخيوط	فى هذه العملية تتعرض الخيوط الناتجة من المرحلة السابقة الى عملية سحب، ثم تعطى مقدار البرم المطلوب لانتاج خيوط البوليستر ذات الشعيرات المستمرة.
التضخيم	فى هذه العملية تقوم ماكينة خاصة بتضخيم الخيط وعمل تموجات فيه لتغيير خواصه ومظهره

جـدول (28) صنـاعة البوليستر

العمـلية	المدخـلات	الوظيفة	المنتج
انتاج وحدة بناء الاستر	دايمثايل ترفثاليت مونواثلين جليكول	تبادل الاستر	داى جليكول تيرفيثاليت
البلمرة	دايجليكول ترفثاليت	تكوين البوليمر	بوليمر البوليستر
الغزل (لانتاج حبل شعيرات مستمرة)	مصهور بوليمر البوليستر	ضخ البوليمر من خلال فونيات الغزل	حبل شعيرات البوليستر المستمرة
الشد والتجهيز	تجمع حبال الشعيرات زيوت تجهيز	ضبط دنير الشعيرات وعمل تجعد فى الشعيرات	تجمع حبال الشعيرات المسحوبة والمجعدة
التقطيع	حبال الشعيرات المجهزة	تقطيع الشعيرات المستمرة الى قصيرة	الياف بوليستر بمواصفات القطن او الصوف
الكبس فى بالات	ألياف بوليستر بولى اثيلين للتغليف رباط بولى بروبلين	كبس الالياف الناتجة فى بالات	بالات الياف بوليستر قطنى أو صوفى
غزل خيوط البوليستر	بوليمر بوليستر مصهور	ضخ مصهور البوليستر خلال الفونيات	خيوط شعيرات مستمرة (POY)
برم – حلقى	خيوط بوليستر (POY)	سحب وبرم الخيط	خيوط بوليستر فيلامنت
تضخيم الخيط	خيوط بوليستر (POY)	تجعيد الشعيرات المستمرة فى الخيط	خيوط بوليستر مضخمة

الفصل الثالث عشر

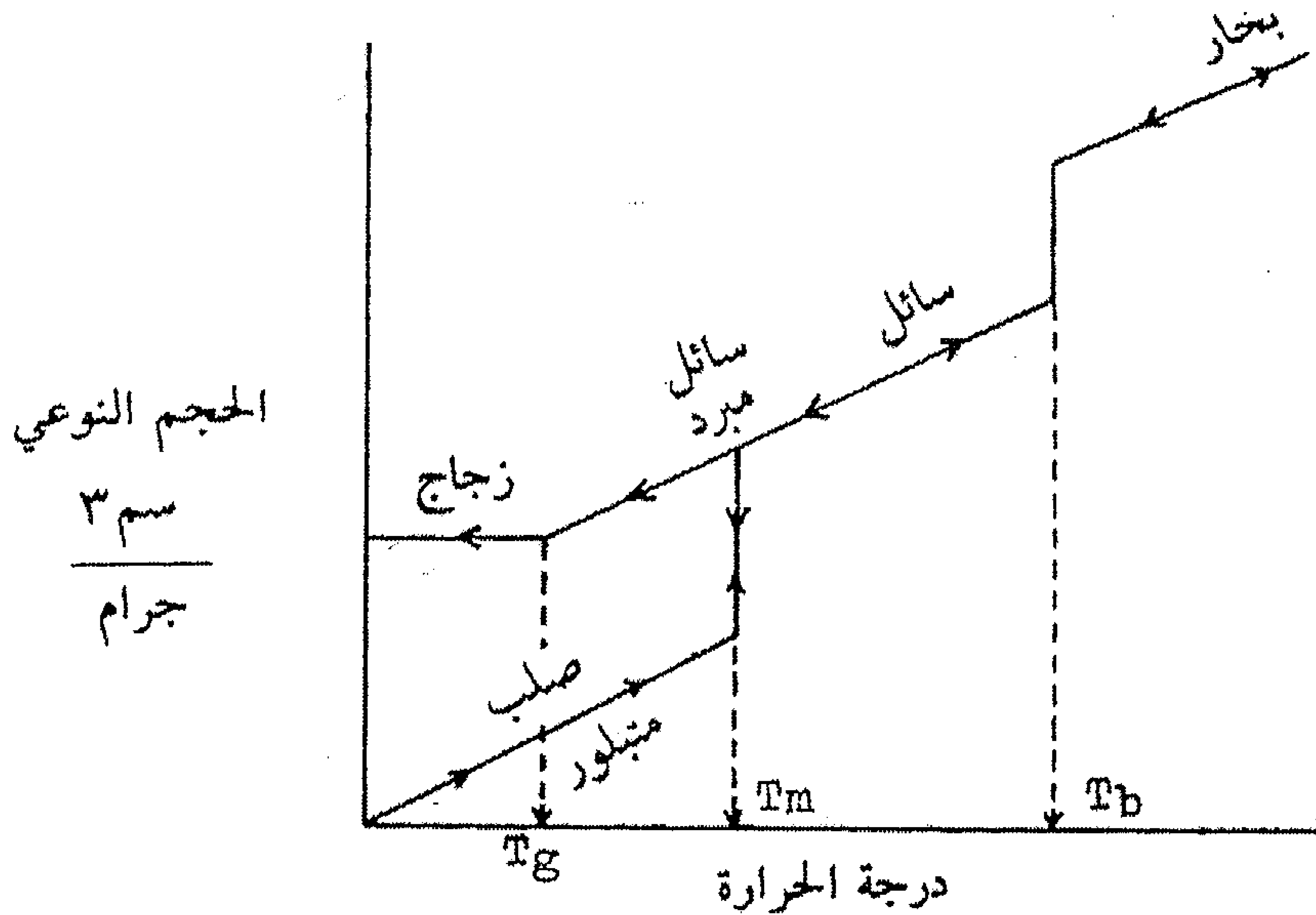
حالات التحول الحرارى فى جزيئات البوليمرات

أولاً: حالة التحول الحرارى من الدرجة الأولى فى الجزيئات الصغيرة :

حالات التحول الحرارى فى المواد العضوية ذات الوزن الجزيئى الصغير:

عند صهر المواد الكيميائية العضوية المتبلورة ذات الوزن الجزيئى الصغير، فإنها تنتقل من الحالة الصلبة إلى الحالة السائلة عند درجة حرارة محددة، وهى درجة الأنصهار (Tm) وتظل هذة الدرجة ثابتة لاتتغير، حتى تتحول كل المادة الصلبة إلى سائل. وكذلك عند تسخين المواد العضوية السائلة البسيطة، فإنها تصل إلى درجة حرارة محددة وهى درجة الغليان، والتى يتحول السائل عندها إلى الحالة الغازية. وحالة الأنصهار وحالة الغليان المشار إليهما تمثلان حالتى تحول حرارى من الدرجة الأولى. وخلال حالات التحول بالحرارة هذة يحدث تغيير فى خواص المادة مثل الوزن النوعى، والحرارة الكامنة والخواص الديناميكية الأولية الأخرى. ولكن كيف يتم التحول الحرارى من حالة للمادة إلى حالة أخرى؟ كما هو معروف فإن جزيئات المواد تكون لها ثلاث حركات جزيئية طبقاً لكمية الطاقة الحرارية المتاحة وهذة الحركات هى: الحركة التذبذبية vibrational والحركة الألتفافية rotatioal والحركة الأنتقالية transitional. فى الحالة الصلبة المتبلورة نجد أن جزيئات المادة تكون مثبتة فى وضعها فى الشبكة البلورية ولايتاح لها إلا الحركة التذبذبية وهى فى مكانها. وعند رفع درجة الحرارة فإن مدى التذبذب يزيد تدريجياً حتى يصل إلى نقطة لاتتحملها الروابط بين الجزيئات، وتنكسر الشبكة البلورية ويتاح للجزيئات أن تقوم بالحركات الألتفافية والأنتقالية، مع بدء عملية تحول الصلب إلى الحالة السائلة. وتستمر عملية التحول مع ثبات درجة الحرارة والتى تسمى درجة الأنصهار، وهى تمثل تحول حرارى من الدرجة الأولى. وإذا تتبعنا العلاقة بين التغيير فى الحجم النوعى (وهى خاصية من خواص المادة تتغير بالتسخين) ودرجة الحرارة التى تتعرض لها المادة نرى

كما فى الشكل رقم (62) إن الحجم النوعى لمادة صلبة متبلورة يزيد تدريجياً بالتسخين حتى تصل درجة حرارة الأنصهار يحدث عندها زيادة مفاجئة كبيرة فى الحجم النوعى ويتم هذا مع ثبات درجة الحرارة.



شكل رقم (62) التغيير فى الحجم النوعى مع درجة الحرارة.

وبعد تحول كل المادة الصلبة إلى الحالة السائلة يبدأ الحجم النوعى فى الزيادة من جديد، باستمرار إرتفاع درجة الحرارة حتى درجة الغليان وتحول السائل إلى بخار عند (Tb)، وهى درجة الغليان مع ثبات درجة الحرارة كذلك أثناء عملية التحول. وبالعكس إذا بدأنا بسائل مصهور (مصهور المادة الصلبة) عند درجة حرارة أعلى من درجة الأنصهار للمادة الصلبة (Tm) وبدأنا فى خفض درجة الحرارة، فإن الحجم النوعى للسائل يقل تدريجياً، حتى نصل إلى درجة حرارة (Tf) وهى تمثل درجة حرارة تجمد السائل، وعندها ينخفض الحجم النوعى فجائياً وبدون التغيير فى درجة الحرارة وحتى تتحول كل كمية المادة السائلة إلى مادة متبلورة. بمعنى أن خط سير الأنخفاض فى الحجم النوعى ينخفض بخفض درجة حرارة المصهور، ويكون فى أتجاة العكس تماماً لأتجاه

سير الزيادة فى الحجم النوعى عند زيادة درجة حرارة المادة الصلبة. وتعتبر لذلك حالات الأنصهار والتجمد والغليان حالات تحول حرارى من الدرجة الأولى.

ثانياً: حالة التحول الحرارى من الدرجة الثانية:

إذا بدأنا كذلك بمصهور سائل لمادة صلبة وخفضنا درجة حرارتة بطريقة فجائية سريعة (التبريد السريع(quenching حيث يتحول المصهور إلى سائل مبرد بدلاً من صلب متبلور، وبزيادة معدل التبريد يتحول السائل المبرد فجأة إلى مادة صلبة زجاجية خالية من النظام البلورى تماماً. وقد اتفق علي تسمية درجة حرارة التحول إلى الحالة الزجاجيةglass transition state ويرمز لها بالرمز(Tg). ويعتبر تحول السائل المبرد إلى الحالة الزجاجية، حالة أنتقال حرارى من الدرجة الثانية وذلك بالمقارنة بحالة الأنصهار او بحالة الغليان لأنها حالة غير عكسية.

حالات التحول الحرارى فى جزيئات البوليمرات:

تختلف البوليمرات عن جزيئات المركبات ذات الوزن الجزيئى الصغير، فى أن الأخيرة عبارة عن مواد متبلورة تبلوراً كاملاً بنسبة 100 %، فى حين أن جزيئات البوليمرات تحتوى على مناطق متبلورة ومناطق غير متبلورة، وليس هناك أى بوليمرات تصل فيها درجة التبلور إلى 100 %. ولهذا السبب فإن البوليمرات شبة المتبلورة هذة عند درجات حرارة أقل من درجة حرارة الأنصهار لايكون لها قوام صلب، ولكن يكون لها قوام جلدى أو مطاطى. وعند تسخينها تزيد درجة حرارتها تدريجياً حتى يتم تحويلها إلى الحالة السائلة حين تصل إلى درجة حرارة الأنصهار. أما المركبات العادية ذات الوزن الجزيئى الصغير فإنها تظل عند تسخينها فى الحالة الصلبة المتبلورة، إلى أن تصل إلى درجة حرارة الأنصهار، وعندها يتحول المركب فجأة من الحالة الصلبة إلى الحالة السائلة بدون المرور بأى حالة متوسطة. وتمثل حالة البوليمر المرحلية والتى يتخذ فيها قواماً طرياً قبل الأنصهار حالة تلين فيها المناطق غير المتبلورة فى البوليمر، مع بقاء المناطق المتبلورة صلبة كما هى، وبزيادة درجة التسخين فإن المناطق المتبلورة تبدأ كذلك فى الأنصهار ويتحول كل البوليمر إلى الحالة السائلة.

التحول الحرارى عند خفض درجة الحرارة:

وجد أنة إذا خفضت درجة الحرارة التى يتعرض لها بوليمر صلب(جلدى) (بالتبريد التدريجى للبوليمر)، فإنة يحدث عند الوصول إلى درجة حرارة معينة تجمد المناطق الغير متبلورة فى البوليمر، وتتسبب فى أن يتحول البوليمر إلى حالة زجاجية صلبة، ولكنها غير متبلورة وتسمى درجة الحرارة المنخفضة التى يتحول فيها البوليمر إلى الحالة الزجاجية بدرجة حرارة الأنتقال الزجاجى (Tg). وبذلك فإن البوليمر عند درجة حرارة أقل من درجة حرارة الأنتقال الزجاجى(Tg) يكون عبارة عن مادة صلبة قاسية كالزجاج. وعند درجة حرارة أعلى من درجة حرارة الأنتقال الزجاجى وأقل من درجة حرارة الأنصهار يكون للبوليمر قوام جلدى أو مطاطى.

التحول الحرارى عند درجة حرارة أعلى من درجة حرارة الأنصهار(Tm):

يكون البوليمر فى صورة سائل كثيف مرتفع اللزوجة. وبطريقة أخرى يمكن التعبير عن حالات الأنتقال بالحرارة فى البوليمرات بأن للبوليمرات حالتى أنتقال بالحرارة:

1 – حالة انتقال من الدرجة الثانية وهى تعبر عن حالة انتقال حرارى للمناطق غير المتبلورة ودرجة الحرارة هذة تسمى درجة حرارة الأنتقال الزجاجى (Tg).

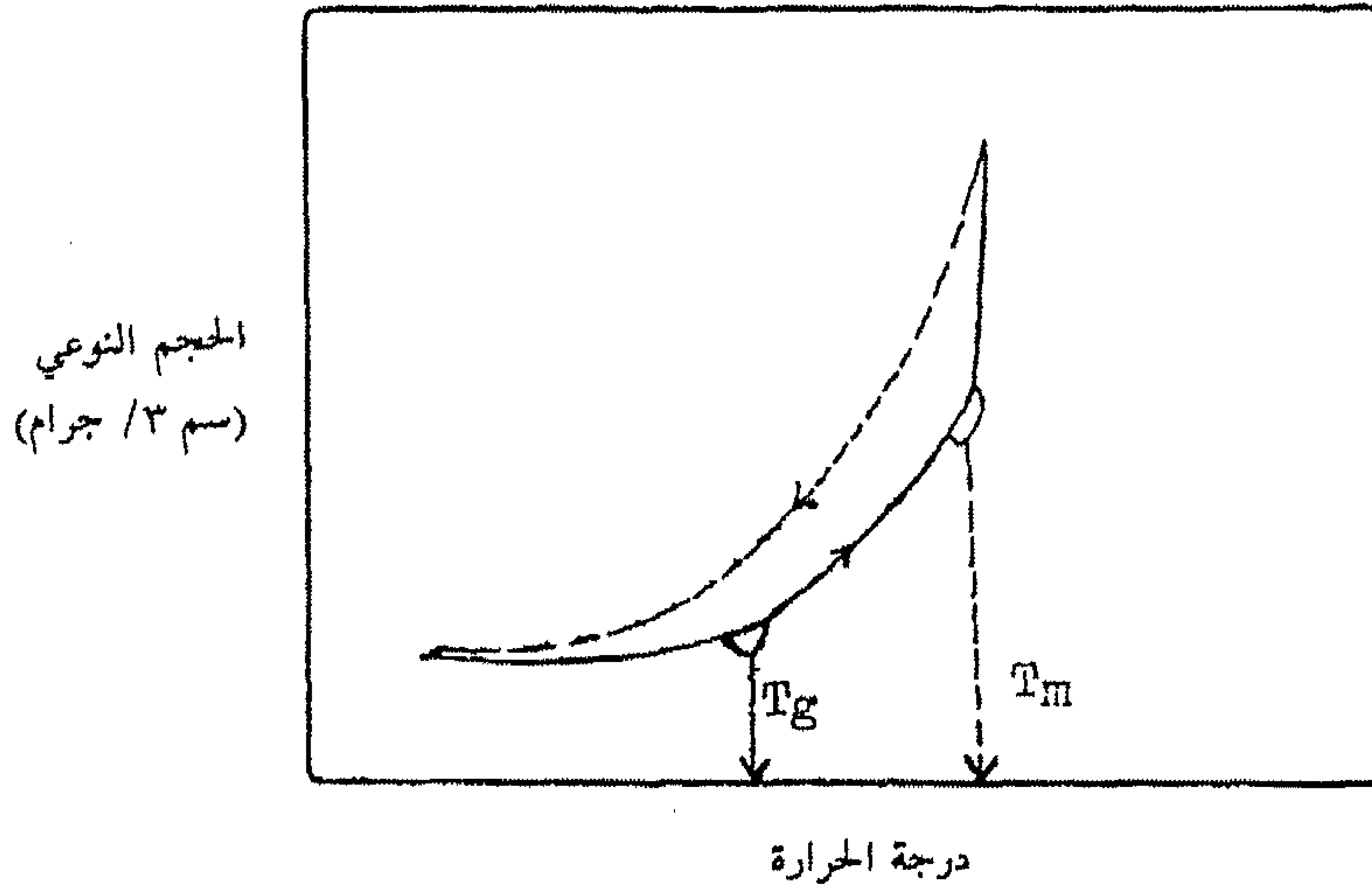
2 – حالة أنتقال من الدرجة الأولى، وهى تعبر عن حالة أنتقال حرارى للمناطق المتبلورة فى البوليمر ودرجة الحرارة التى يتم فيها أو عندها الأنتقال هى درجة حرارة الأنصهار ورمزة(Tm).

الأختلاف بين حالة الأنصهار فى البوليمرات وحالة الأنصهار فى المركبات العادية:

1 – أنصهار البوليمرات لايتم عند درجة حرارة واحدة محددة مثل المركبات العادية ذات الوزن الجزيئى الصغير، ولكن تتم عملية الأنصهار على مدى قصير من درجات الحرارة.

2 – مسار الزيادة فى الحجم النوعى للبوليمرات بالتسخين والأنتقال من الحالة الصلبة إلى الحالة السائلة، يختلف عن مسار النقص فى الحجم النوعى بخفض درجة

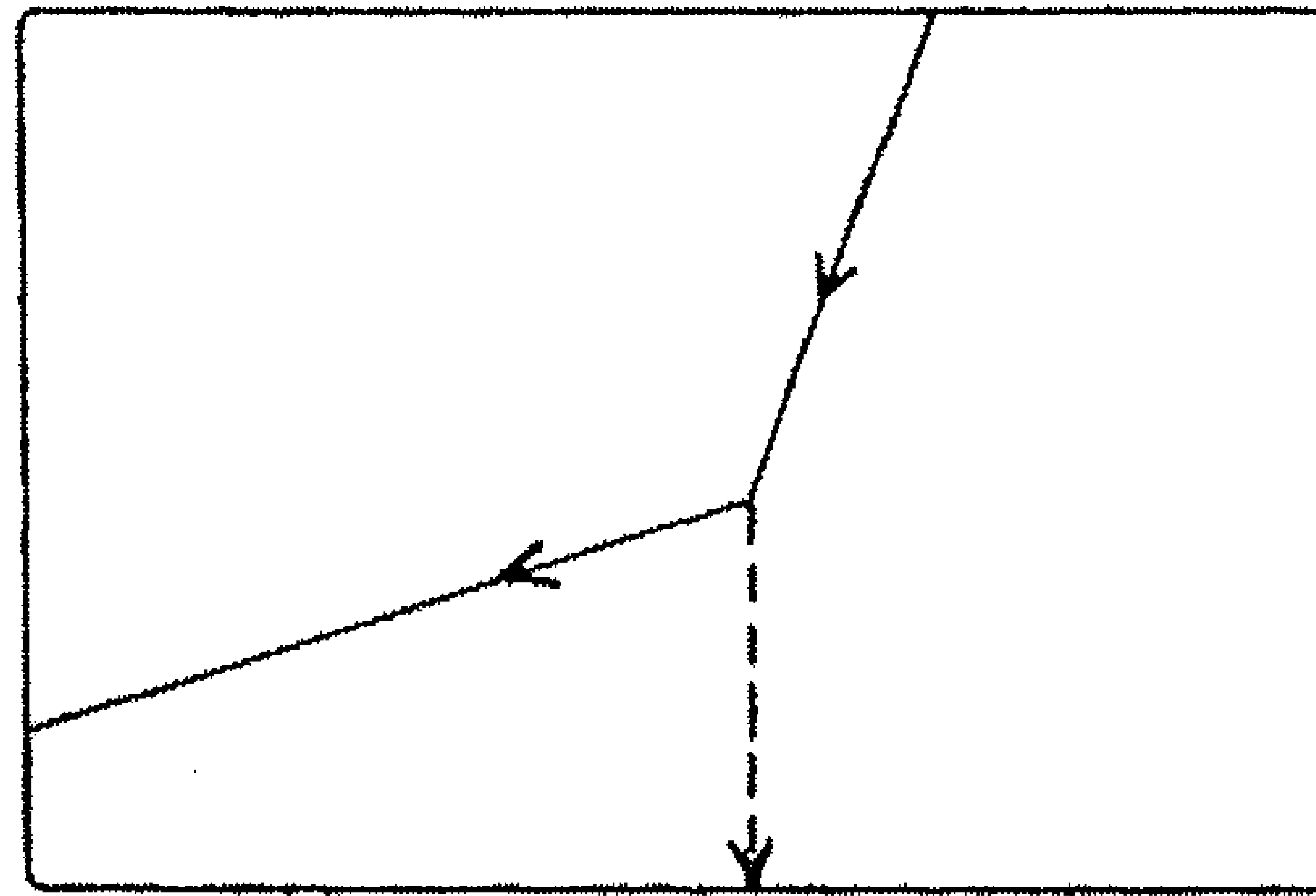
الحرارة(التبريد) والأنتقال من الحالة السائلة إلى الحالة الصلبة، وتسمى هذة الظاهرة بظاهرة عدم التطابق بين المسارينhysteresis كما هو موضح بالشكل التالى.



شكل رقم (63) درجة الأنتقال الزجاجى ودرجة الأنصهار فى البوليمرات.

درجة حرارة الإنتقال الزجاجي:

تعرف درجة حرارة الأنتقال الحرارى بأنها درجة الحرارة التى ينتقل عندها البوليمر بالتبريد من مادة ذات قوام جلدى إلى مادة زجاجية قاسية، وهى حالة تميز البوليمرات عن المركبات العادية منخفضة الوزن الجزيئى، ويرجع ذلك لأحتواء البوليمرات على مناطق غير متبلورة. ويتم عند هذة الدرجة تحول فجائى فى معظم صفات البوليمر ومنها الكثافة أو الحجم النوعى، ولذلك فهى تمثل نقطة التغيير المفاجىء فى حجم النوعى أو الكثافة مع التغيير فى درجة الحرارة.

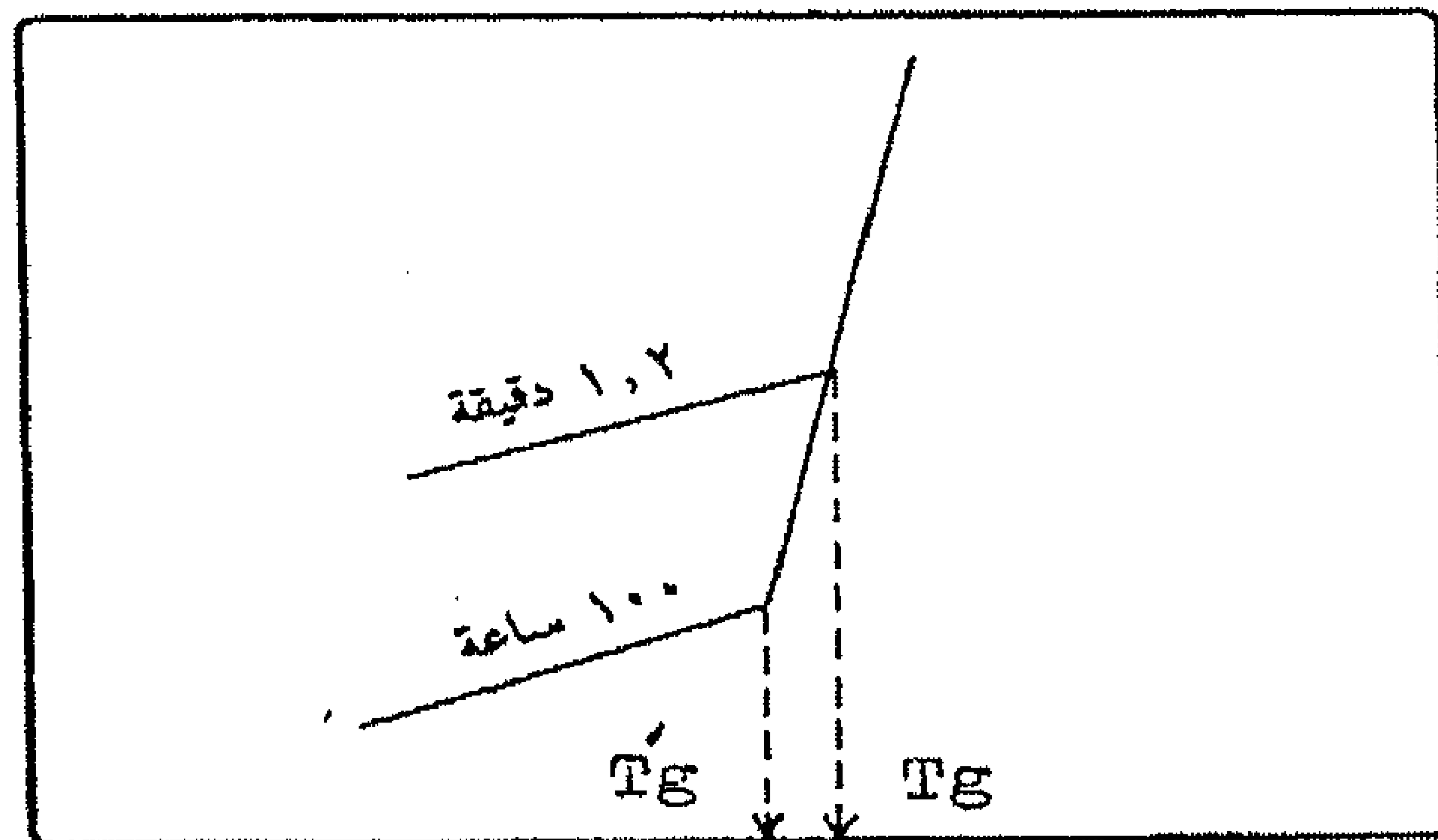


شكل رقم (64) تحديد درجة الأنتقال الزجاجى.

وتستخدم طريقة قياس التغيير فى الحجم النوعى مع خفض درجة الحرارة لتعيين درجة الأنتقال الزجاجى للبوليمرات المختلفة.

معدل التبريد وأختلاف درجة حرارة الأنتقال الزجاجى:

عند تعيين درجة حرارة الأنتقال الزجاجى فإن القيمة المقاسة تختلف بالنسبة لمعدل عملية التبريد. فإذا تم تعيين درجة حرارة الأنتقال الزجاجى بالتبريد التدريجى البطىء كانت درجة الأنتقال الزجاجى المقاسة تقع عند درجة حرارة أقل من درجة حرارة الأنتقال الزجاجى التى يتم تعيينها بمعدل تبريد أسرع كما هو ملاحظ من الشكل:



شكل رقم (65) علاقة قيمة درجة حرارة الأنتقال الحرارى بمعدل التبريد.

بنية البوليمرات: تعتمد البنية الهندسية للسلاسل البوليمرية على نوع الروابط التى تربط الذرات فى السلسلة البوليمرية. ولعل وجود الأيزوميرات الفراغية أى وجود التراكيب السيسcis والترانسTrans فى السلاسل البوليمرية هو أبسط مثال على ذلك. وقد تأخذ السلاسل البوليمرية وضعيات هندسية مختلفة بسبب الدوران حول الرابطة الأحادية وخاصة عندما يكون البوليمر على هيئة محلول أو مصهور. إن إمكانية حدوث الحركة الموضعية لبعض أجزاء السلاسل البوليمرية وظهور الوضعيات المختلفة للسلاسل البوليمرية تحدد طبيعة خواص البوليمر الفيزيائية والميكانيكية، كمرونة المطاط وصلادة بعض البوليمرات الأخرى. وماتقسية المطاط لغرض زيادة صلادتة وتقليل مرونتة إلا مثالاً لتقييد حرية حركة السلاسل البوليمرية. وتعتمد الحركة الموضعية للسلاسل البوليمرية أعتماداً كلياً على درجة الحرارة، فلو تصورنا مثلاً مصهور لبوليمر معين سوف نجد أن السلاسل البوليمرية فى المصهور تكون حرة الحركة، ولهذا السبب يكون المصهور فى هيئة سائل لزج قابل للحركة والتنقل ويستفاد من هذة الخاصية فى تصنيع البوليمرات، وذلك بتحويلها إلى مصهور بتأثير التسخين المنتظم، ثم ضغط المصهور فى قوالب معينة، وعند تبريد مصهور البوليمر يأخذ البوليمر شكل القالب، وتسمى هذة الطريقة من التصنيع بالقولبة. وعند خفض درجة حرارة المصهور تتقيد حرية الحركة الأنتقالية للسلاسل البوليمرية وتصبح مقتصرة على الحركة البوليمرية للسلاسل، كحركة بعض المجموعات المعوضة، وحركة نهايات السلاسل البوليمرية، ويرافق هذة التحولات تغيرات كبيرة فى صفات البوليمر الفيزيائية والميكانيكية فيتحول البوليمر من مصهور لزج إلى مصهور صلب قوى وتسمى درجة الحرارة التى يحدث عندها هذا التغيير بدرجة الأنتقال الزجاجى. وعندما تنخفض درجة الحرارة دون درجة الأنتقال الزجاجىTg فتقيد الحركة الموضعية لأجزاء السلاسل البوليمرية والمجموعات المعوضة فيتحول البوليمر إلى مادة صلدة هشة. أما عندما يكون البوليمر فوق درجة أنتقالة الزجاجى فيمتاز بالمرونة. ويمكن ملاحظة هذة التغيرات مع المطاط مثلاً، فلو أخذنا المطاط البوتيلى الذى تبلغ درجة أنتقالة الزجاجية حوالى – 50م^{5} ففى درجة حرارة الغرفة 25م5 يكون مرناً مطاطياً لأن هذة الدرجة

الحرارية فوق درجة أنتقالة الزجاجية ولكن عند تبريدة بواسطة النيتروجين المسال إلى – 100م[5] يتحول المطاط غلى مادة هشةBrittle سهل التكسير ويفقد صفاتة المطاطية كلياً. وبالأضافة إلى الحالة الزجاجية التى تمر بها البوليمرات فإن بعض البوليمرات تعانى تبلوراً عند تبريد مصهور البوليمر وخاصة عندما يكون التبريد بطيئاً، إلا ان ظاهرة التبلور فى البوليمرات تقتصر فقط على بعض أصناف البوليمرات، إذ هنالك متطلبات معينة لحدوث التبلور مثل الأنتظام الفراغى للوحدة المتكررة، وخطية السلاسل البوليمرية وطبيعة المجموعات المعوضة الموجودة على سلسلة البوليمر. إن التبلور فى البوليمرات يكون على هيئة مناطق متبلورة موزعة بين المناطق غير المتبلورة ولايأخذ التبلور أشكالاً هندسية ثابتة كما هو ملاحظ مع بلورات المركبات العضوية وغير العضوية البسيطة.

تفسير ظاهرة الأنتقال الزجاجى فى البوليمرات:

التفسير طبقاً للمعالجة المتعلقة بالطاقة:طبقاً لهذة المعالجة فإن الأنتقال إلى الحالة الزجاجية نتيجة التبريد تتم لأن التبريد يقلل من سرعة حركة روابط سلسلة البوليمر الدورانية شيئاً فشيئاً، حتى تصل إلى الدرجة التى تتجمد فيها هذة الحركة نهائياً، وهذا يكون عند درجة الأنتقال الزجاجى. ومما يؤيد هذا التفسير هو تأثر قيمة درجة حرارة الأنتقال الزجاجى بأختلاف معدل التبريد.

الظواهر التركيبية التى تؤثر على قيمة درجة حرارة الأنتقال الحرارى:

1 – قوة الروابط البينية بين جزيئات البوليمرات.

2 – وجود مجموعة مشتقة جانبية على طول سلسلة البوليمر.

3 – التماثل على جانبى سلسلة البوليمر.

أولاً: قوة الروابط البينية بين جزيئات البوليمرات:

وجد أنة كلما زادت درجة الترابط بين سلاسل البوليمر كلما كانت قيمة درجة حرارة الأنتقال الزجاجى وقيمة درجة الأنصهار مرتفعة. أما خاصية كثافة الترابط فيرمز لها بالرمز دلتا(δ) ويمكن تعريفها بأنها كمية الطاقة التى تحتاجها أى مادة لتكسيرها كلية إلى

جزيئات منفصلة تماماً. ويوضح الجدول التالى بعض قيم (δ) لبعض البوليمرات مع قيم درجة حرارة الأنتقال الزجاجى (Tg). ودرجة الأنصهار(Tm).

جدول رقم (29)

نوع البوليمر	(δ) سعر حرارى/سم	Tg م°	Tm م°
بولى بروبيلين	8	-10	165
بولى فينيل كلوريد	9.5	82	190
بولى اكريلونيتريل	15.4	120	317

ثانياً: وجود مجموعة مشتقة كبيرة الحجم على سلسلة البوليمر:

وجد أن وجود مجموعة مشتقة جانبية كبيرة الحجم يتسبب فى زيادة صلابة البوليمرات، وبالتالى تزيد من قيمة درجة حرارة الأنتقال الزجاجى.

ثالثاً: التماثل على جانبى سلسلة البوليمر:

وجد أن مجموعة مشتقة ثانية على سلسلة البوليمر غير مماثلة للمجموعة المشتقة الأولى يؤدى إلى زيادة المناطق غير المتبلورة فى البوليمر، وبالتالى يزيد من قيمة درجة حرارة الأنتقال الزجاجى Tg، إلا أن وجود مجموعة مشتقة ثانية مشابهة للأولى يخفض من Tg وبالتالى يزيد من تبلورها.

الظواهر التركيبية التى تؤثر على قيمة درجة الأنصهار(Tm) :

أولاً: مرونة سلسلة البوليمر بزيادة مجموعة الميثيلين:

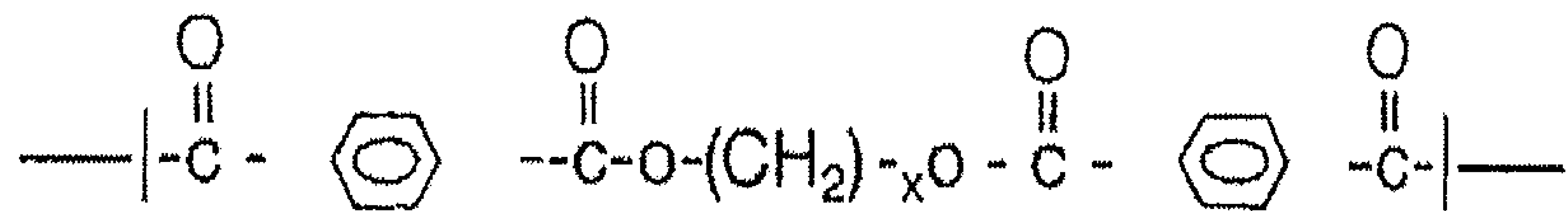
يتسبب زيادة عدد مجموعة الميثيلين(CH_2) فى زيادة مرونة سلسلة البوليمر، وبالتالى يخفض من درجة الأنصهار، كما هو موضح بالجدول التالى:

جدول رقم (30) تأثير زيادة مجموعة الميثيلين في البوليمر علي درجة الأنصهار(Tm)

اسم البوليمر	(Tm) م°	عدد مجموعات الميثيلين فى الجزىء
نايلون 66	265	$-(CH_2)_4-$
نايلون 610	228	$-(CH_2)_8-$
نايلون620	189	$-(CH_2)_{18}-$

ثانياً :تأثير العدد الزوجى لمجموعات الميثيلين بالمقارنة بالعدد الفردى لها:

وجد أن وجود عدد زوجى من مجموعات الميثيلين فى جزىء البوليمر يعطى بوليمر له درجة أنصهار أعلى من درجة انصهار البوليمر الذى يحتوى على عدد فردى من مجموعات الميثيلين فى وحدتة التركيبية، ويتضح هذا فى مجموعة من بوليمرات البولى استر باستخدام مونومير (دايول) بة مجموعات الميثيلين-(CH_2)- كالأتى:

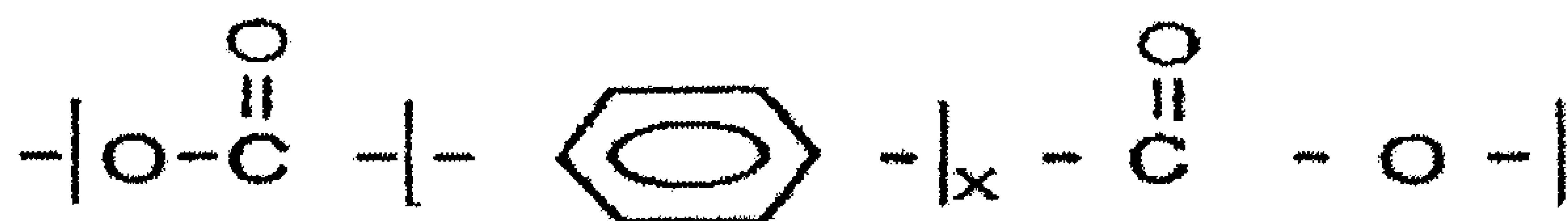


جدول رقم (31)

م° (Tm)	X
240	2
190	3
215	4
150	5
170	6

ثالثاً : تأثير زيادة عدد حلقات البنزين:

لوحظ أن البولى استر الذى يحتوى على حلقة بنزين يوجد بة زيادة فى طول الجزىء، مع زيادة عدد حلقات البنزين(فى جزىء المونومير) مما يتسبب فى زيادة قساوة جزىء البوليمر، وبالتالى يزيد من درجة الأنصهار، كما فى المثال التالى:



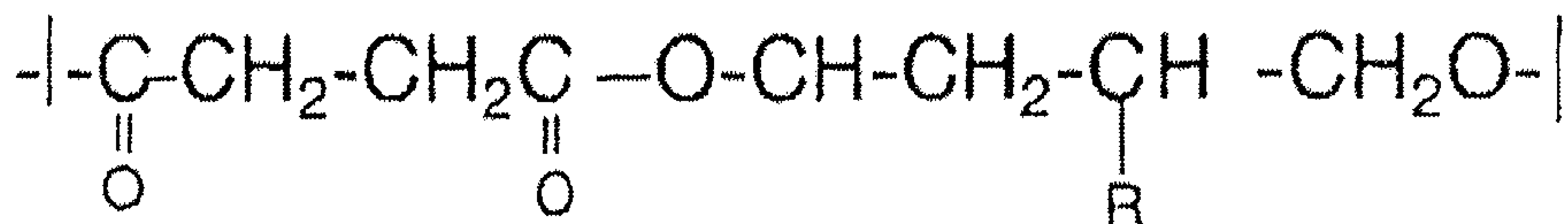
جدول (32)

م° (Tm)	X
265	1
355	2



رابعاً: تأثير وجود مجموعة مشتقة كبيرة الحجم على طول سلسلة البوليمر:

وجد أن وجود هذة المجموعات المشتقة تخفض من درجة الأنصهار(Tm) للبوليمر (وذلك عكس درجة Tg كما يتضح ذلك من المثال التالى:



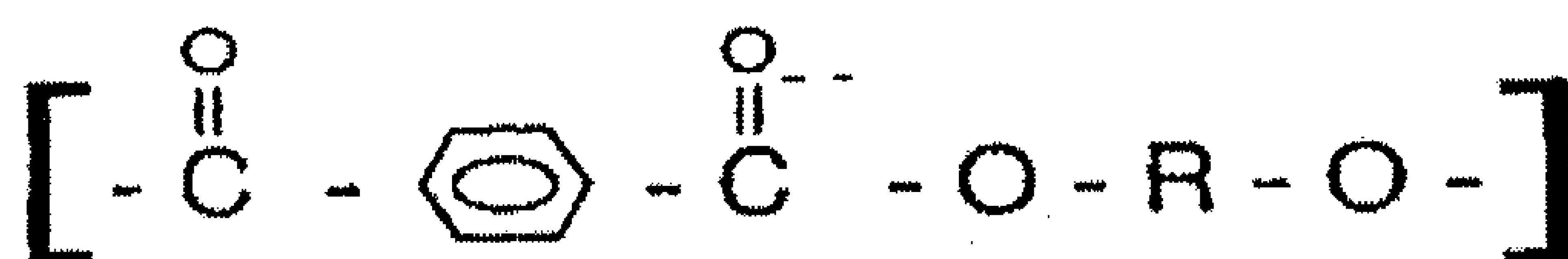
جدول رقم (33)

(Tm) م°	X
108	H-
86	CH_3-
40	$C2H_5$-

خامسا: تأثير تماثل وتناسق توزيع المجموعات المشتقة على سلسلة البوليمر:

وجد أن درجة الأنصهار تقل إذا كان التوزيع غير متماثل وذلك بعكس درجة Tg

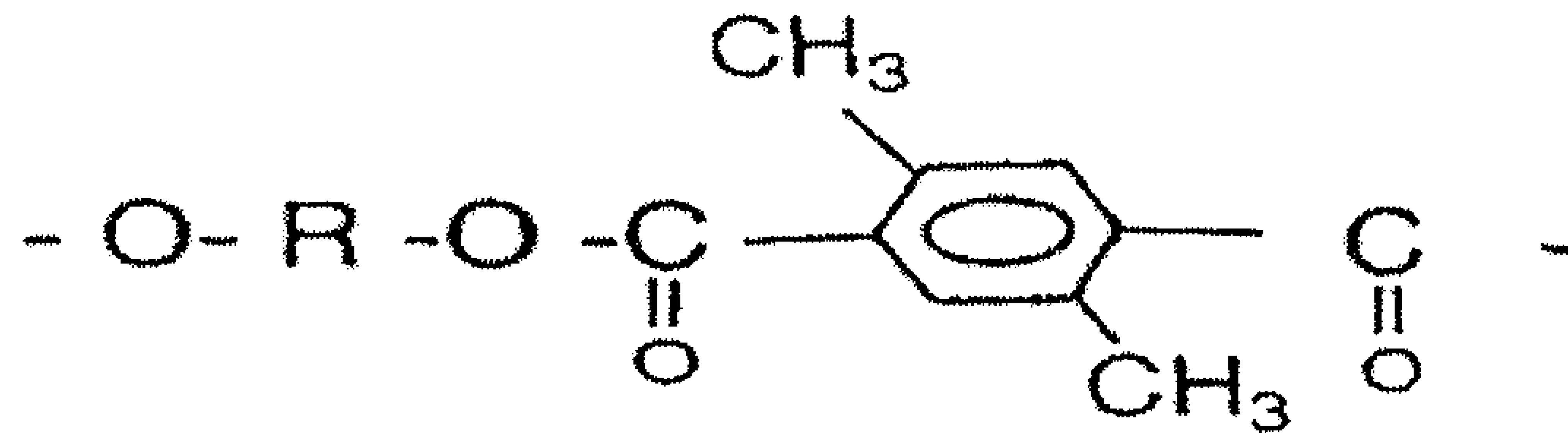
مثال (1) فى حالة البولى أستر:



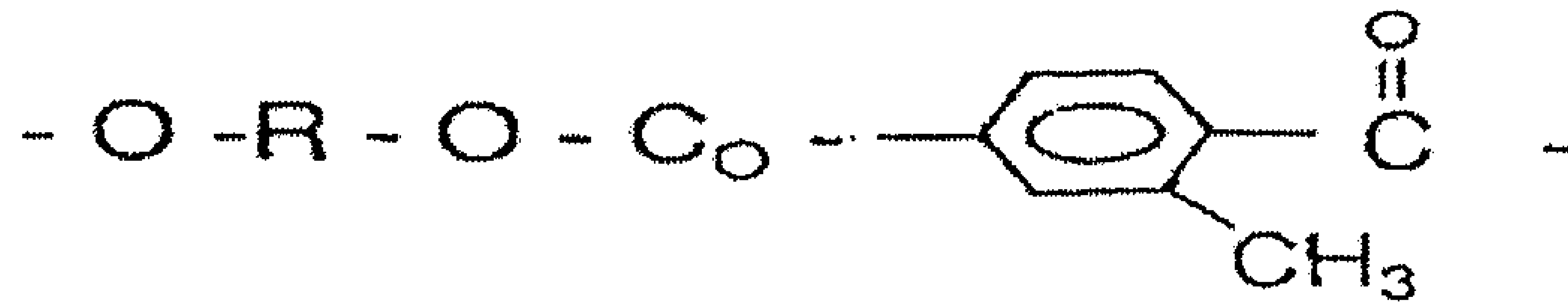
جدول رقم (34)

(Tm) م°	R
265	$-CH_2-CH_2-$
190	$-CH_2-CH_2-CH_2-$
140	$-CH_2-CH(CH_3)-CH_2$

مثال (2): فى بوليمر البولى استر الذى يحمل على حلقة البنزين مجموعتى ميثيل متماثلتين نجد أن درجة الأنصار =130م5.



وذلك بالمقارنة ببوليمر البولى استر الذى يحمل على حلقة بنزين ومجموعة ميثيل واحدة أن درجة الأنصهار= 70م5.





الفصل الرابع عشر

خواص البوليمرات وتحليلها

القوى الجزيئية فى البوليمرات:

يوجد نوعان من الأرتباطات أو القوى فى البوليمرات، النوع الأول هى الأرتباطات أو الروابط الأولية، وهى المسئولة عن ربط الذرات المكونة للسلاسل البوليمرية مع بعضها. وتمثل الروابط التساهمية الغالبية المطلقة فى معظم البوليمرات، وهذة الروابط هى التى تربط الوحدات التركيبية مع بعضها. أما النوع الأخر من القوى الجزيئية فهى القوى الثانوية، وتكون هذة القوى عادة بين السلاسل البوليمرية، أو بين أجزاء السلسلة الواحدة. و لهذة القوى تأثير بليغ على معظم خواص البوليمرات الفيزيائية والميكانيكية. وهناك نوع أخر من الروابط ناتجة عن التشابك الفيزيائى للسلاسل البوليمرية الطويلة. ولقد وجد فى بعض البوليمرات غير العضوية والشبة عضوية نوع من الروابط التنسيقية والتى تنتج عادة عن طريق هبة إحدى الذرتين المرتبطتين بالرابطة بزوج من الألكترونات إلى الذرة الأخرى. أما الروابط الآيونية فهى غير مألوفة عادة فى البوليمرات عدا فى حالة أستعمال بعض الأيونات الثنائية التكافؤ لغرض تقسية البوليمرات، أى تشابك سلاسلها مع بعضها وخاصة بعض الراتنجات الطبيعية بغرض تكوين بوليمرات متشابكة. وقد أدخل هذا الصنف من الأرتباطات فى صنف من المواد يسمى الأيونوميرات وهى تمتاز بصفات ممتازة مثل القوة والمرونة وقابليتها التلاصقية الكبيرة ومقاومتها للدهون. وتستعمل مثل هذة المواد فى تغليف الأغذية ولواصق طبية وفى صناعة الأحذية. وتوجد أنواع مختلفة من القوى الثانوية بين جزيئات البوليمرات وتعرف فى بعض الأحيان بقوى فاندر- فال كما تسمى أحياناً بالقوى بين الجزيئات ومن أهم أنواعها مايلى:

أ- **قوى الأستقطاب:** هذة القوى ناتجة عن وجود جزيئات مستقطبة أو مجموعات مستقطبة فى سلسلة البوليمر، ويكون لمثل هذة الجزيئات أو المجموعات عزم

قطبى، أى يكون لها قطبان مختلفا الشحنة الكهربية، ويؤدى ذلك إلى حدوث تجاذب بين الأقطاب المختلفة. ويعتمد هذا النوع من القوى على درجة الحرارة.

ب- **قوى الحث:** يعود مصدر هذة القوى إلى وجود مجموعات مستقطبة فى سلسلة البوليمر، إذ تؤثر هذة المجموعات على مايحيط بها من الجزيئات أو المجموعات غير المستقطبة، فتؤدى إلى حدوث استقطاب جزئى فى هذة الجزيئات أو المجموعات. والجدير بالذكر أن قوى الحث لاتعتمد على درجة الحرارة.

قوى الأنتشار: يرجع مصدر هذة القوى إلى تغيير العزم القطبى للجزيئات، أو المجموعات الموجودة فى الجزيئات مع الزمن، إلا أن محصلة العزم القطبى تكون مساوية للصفر. ويرجع سبب هذا التغيير فى العزم القطبى إلى الوضعيات الألكترونية حول نواة كل ذرة، لأن هذا يؤثر على توزيع القيمة الألكترونية للذرات المجاورة، والذى يؤثر على حدوث قوى تجاذب تسمى بقوى التجاذب الأنتشارية. وهذا النوع من القوى موجود فى معظم الجزيئات، إلا أن هذة القوى تختفى فى حالة وجود مجموعات أو جزيئات مستقطبة قوية. وهذة القوى الأنتشارية لا تعتمد على درجة الحرارة.

الروابط الهيدروجينية: توجد هذة الروابط بين الذرات المرتبطة بذرة هيدروجين، وذرة تحتوى على مزدوج الكترونى ويكون الأرتباط من خلال ذرات الهيدروجين. وقد تنشأ الرابطة الهيدروجينية بين مجموعتين فعالتين فى نفس الجزيئة وتسمى فى هذة الحالة بالروابط الهيدروجينية ضمن الجزيئةintramolecular Hydrogen bonding . أو تكون الروابط الهيدروجينية بين مجموعتين فعالتين موجودتين على جزيئين مختلفين، وتسمى بالروابط الهيدروجينية بين الجزيئات. ومن أهم المجموعات القادرة على تكوين الروابط الهيدروجينية مجموعة الكربوكسيل $-COOH$ ومجموعة الأميدات $-CONH_2$ والأمينات $-NH_2$ والهيدروكسيل $-OH$ وغيرها. وتؤثر هذة المجموعات المستقطبة المكونة للروابط الهيدروجينية تأثيراً كبيراً على صفات البوليمرات الفيزيائية والميكانيكية.

تأثير القوى بين الجزيئات على خواص البوليمر: للقوى الجزيئية تأثير كبير على خواص البوليمرات الفيزيائية كدرجة الأنصهار ودرجة الأنتقال الزجاجى واللزوجة

والذوبان والثبات الحرارى والتبلور وغيرها. ويعبر عادة عن مقدار القوى الجزيئية فى البوليمرات بدلالة طاقة التماسكCohesive energy والتى تعرف بأنها كمية الطاقة اللازمة لأبعاد جزيئة من المادة فى حالتها السائلة أو الصلبة إلى موقع بعيد عن الجزيئات المجاورة. وتكون هذة الطاقة مقاسة عادة بوحدة الحجوم، وتسمى فى هذة الحالة بطاقة التماسك النوعية. وتكون هذ الطاقة عادة مكافئة لحرارة التبخر بالنسبة للمواد السائلة ومكافئة لحرارة التسامى بالنسبة للمواد الصلبة. وتختلف طاقة التماسك بالنسبة للبوليمرات نسبياً عما للمركبات البسيطة، لأن البوليمرات تمتاز عادة بأوزانها الجزيئية العالية، لذلك تكون طاقة التماسك للجزيئة الواحدة كبيرة جداً حتى أكبر من طاقة الروابط الأساسية الموجودة فى سلسلة البوليمر. وبالتالى تبدأ جزيئة البوليمر بالتفكك قبل أن تتطاير وتنفصل عن الجزيئات الأخرى. وطاقة التماسك لها تأثير كبير على درجة أنصهار البوليمر ودرجة أنتقالة الزجاجى. ويبين الجدول رقم (35) مدى اعتماد بعض الخواص الفيزيائية للبوليمر على كثافة طاقة التماسك. ويمكن حساب كثافة طاقة التماسك للبوليمرات من حاصل جمع كثافة طاقة التماسك للمجموعات المكونة لسلاسل البوليمر، كما يمكن تعيينها عملياً باعتبارها مساوية لكثافة طاقة تماسك المذيب القادر على انتفاخ البوليمر. ويعبر عادة عن كثافة طاقة التماسك بدلالة وسيط الأذابةsolubility parameter حسب العلاقة التالية:

1/2(كثافة طاقة التماسك)=8

جدول (35)

تأثير كثافة طاقة التماسك على بعض الخواص الفيزيائية لبعض البوليمرات الهامة صناعياً.

البوليمر	وسيط الاذابة	درجة الأنتقال الزجاجى Tg	درجة الأنصهار البلورية Tm.
بولى إيثيلين	7.9	125 -	141
بولى بروبيلين	8	20 -	165
بولى كلوريد الفينيل	9.5	87	190
بولى ايزوبيوتيلين	7.8	50 -	10

البوليمر	وسيط الاذابة	درجة الأنتقال الزجاجى Tg	درجة الأنصهار البلورية Tm .
بولى ايزوبرين(سيس)	8.1	72-	28
بولى ستيرين	8.6	100	239
بولى ميثيل ميثا أكريلات	9.1	105	ــــــ
بولى تير فيثالات الايثيلين	10.7	69	267
نايلون – 66	13.6	50	265
بولى أكريلونيتريل	15.4	120	317

ويلاحظ من الجدول أن للبوليمرات المطاطية كثافة طاقة تماسك منخفضة نسبياً ، أى أن القوى الجزيئية فى هذة البوليمرات ضعيفة نسبياً او أن للجزيئة حرية أكثر فى الحركة الموضعية. أما بالنسبة للبوليمرات البلاستيكية الصلدة فتكون كثافة طاقة التماسك لها أعلى نسبياً، أى تكون سلاسل البوليمر أقل مرونة. ويلاحظ فى البوليمرات الثلاث الأخيرة أن طاقة تماسكها عالية جداً وذلك بسبب وجود مجموعات مستقطبة فى هذة البوليمرات، وبالتالى تمتاز هذة البوليمرات بالقوة والمتانة وهى بذلك تعتبر ملائمة لصناعة الألياف الصناعية التى تحتاج مثل هذة الخصائص.

الخواص الفيزيائية والميكانيكية للبوليمرات:

إن نظرية اللدونة التى طرحها هوك ونظرية المرونة التى قال بها كولومب غير متلائمتين تماماً من كل الوجوة لدراسة السلوك الميكانيكى. وهناك العديد من التوضيحات والأمثلة التى تعبر عن ذلك ومنها: إن بعض المفاهيم التى يمكن أن توصف بها المواد التقليدية كالمعادن مثل المطاوعة والهشاشة ليس لها أى مدلول فى المواد البلاستيكية الحرارية إذ يمكن تكييف بعض أنواع السليكون كما يكيف العجين، ولامرونة فية تماماً عندما يشد شداً بطيئاً، ولكنة ينقطع عند شدة بسرعة. وإن لوحاً من كلوريد البولى فينيل يمكن فتلة حول

نفسة من دون أن ينهار، ولكنة ينكسر بالصدم. وإذا عرضت مادة بلاستيكية لقوة ثابتة فإن تشوهها(انفعالها) يزداد مع الزمن ولايخضع للحمل فقط بل للزمن كذلك. لقد أهتمت الريولوجيا(علم الدفق أوالأنسياب) التى تأسست عام 1929م باللزوجة المرنة واللزوجة اللدنة وأجريت دراسات ميكرولوجية عديدة لربط الظواهر الميكانيكية الملاحظة عملياً بالتركيب الجزيئى للمادة(كيميائياً). ففى المجال الخطى تكون حالة المادة محددة بمعادلة تفاضلية وسلوك المادة. ويمكن التعبير عنها بالنماذج الريولوجية العادية التى يمكن أن تكون عناصر كهربائية (مقاومات ، مولدات، ساحة مغناطيسية، وغيرها) وهى الأكثر شيوعاً وأستعمالاً، حيث تربط على التسلسل أو التفرع أو الأثنين معاً حسب سلوك المادة.

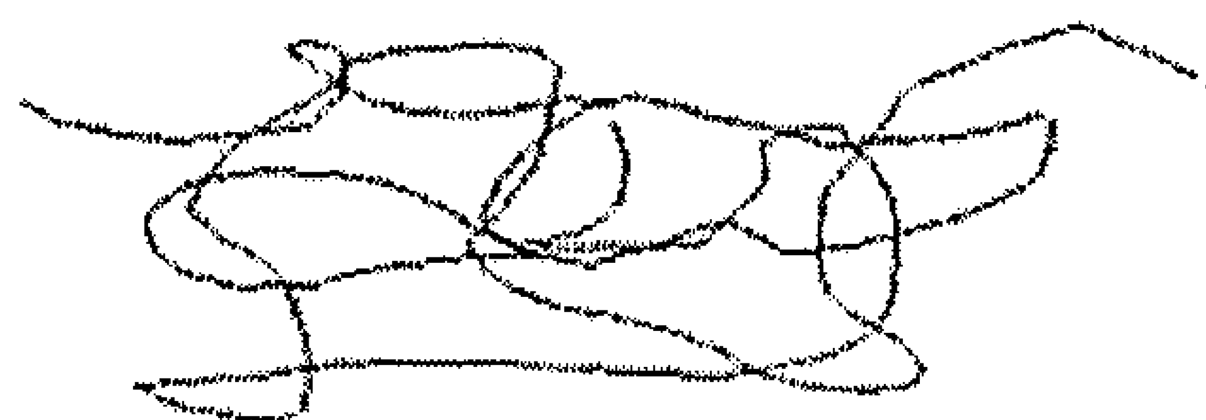
وللبوليمرات خواص تطبيقية وهى كما يلى: قوة الشد- قابلية النفاذية- مقاومة التصادم- المرونة- القابلية للأستطالة - الشفافية- مقاومة الظروف البيئية - مقاومة الحرارة- الثبات الحرارى- القدرة على البقاء، وغيرها من الخواص الفيزيائية والميكانيكية الهامة. إن التركيب الفيزيائى للبوليمرات مسئول عن الكثير من الخواص التطبيقية للبوليمرات مثل شفافيتها وقوتها ومرونتها والكثير من الخواص الميكانيكية المختلفة التى تتطلبها الأستخدامات العملية لهذة البوليمرات. وللتركيب الفيزيائى للبوليمرات تأثير على الخواص الأخرى للبوليمرات مثل قابليتها للذوبان وأمتصاصها للصبغات ومقاومتها للظروف البيئية المختلفة مثل التشقق الذى يحدث للبوليمرات عند تعرضها لأجهاد معين، أو تعرضها لفعل بعض المذيبات العضوية. وللتركيب الفيزيائى تأثير كبير على الخصائص الحرارية للبوليمر. إن استخدام البوليمر فى أى من المجالات العملية يستوجب دراسة خواص البوليمر الفيزيائية والتركيب الفيزيائى للبوليمرات وعلاقتها بهذة الاستخدامات ويعتبر ذلك ضرورة لابد منها من الناحية العملية والنظرية. فمن معرفة وفهم الخواص الفيزيائية للبوليمرات يمكن إدخال الكثير من التحسينات على البوليمرات بطرق كيميائية أو تكنولوجية، على سبيل المثال، يمكن زيادة مقاومتها الحرارية ورفع درجة انصهارها أو درجة انتقالها الزجاجية. وبالمقابل يمكن التخلص من الكثير من العيوب الموجودة فى البوليمرات بعد فهم ودراية التركيب الفيزيائى لها.

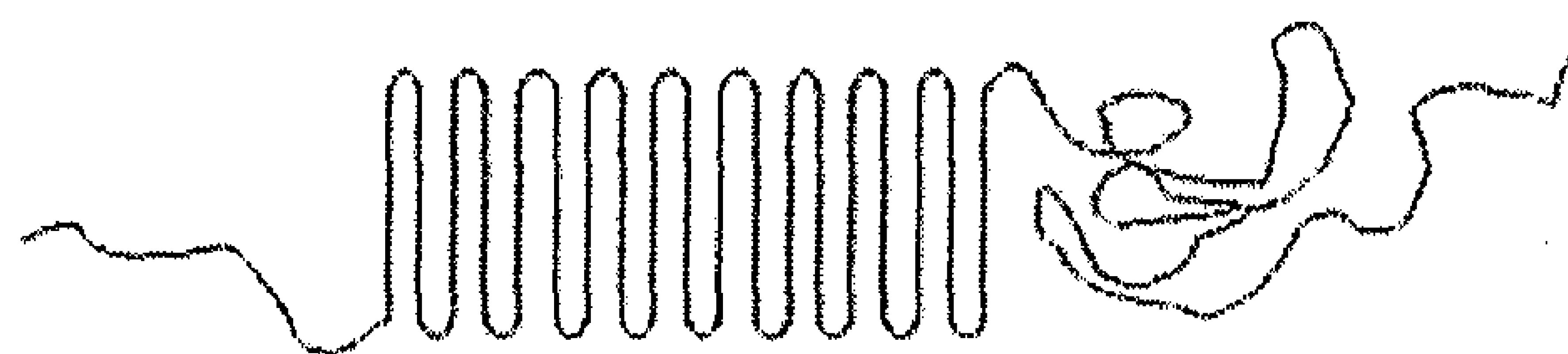
الخواص الفيزيائية للبوليمرات:

يمكن تصنيف البوليمرات طبقاً للحالة الفيزيائية إلى:

1 – بوليمرات متبلورة. 2 – بوليمرات غير متبلورة. 3 – بوليمرات شبة متبلورة.

أما البوليمرات غير المتبلورة(الزجاجية) فتكون سلاسل جزيئات البوليمر منتشرة بشكل غير منتظم، وتعد هذة الأنظمة سوائل من الناحية الفيزيائية وتسمى بالسوائل المتجمدة كما هو الحال فى الزجاج العادى، وكما هو معروف فإن التعريف الفيزيائى للمادة الصلبة الحقيقية هى التى تكون متبلورة، والبوليمرات غير المتبلورة تكون عادة شفافة كالزجاج وذات مرونة أكثر نسبياً من البوليمرات المتبلورة وهذة تكون عادة غير شفافة وصلبة.





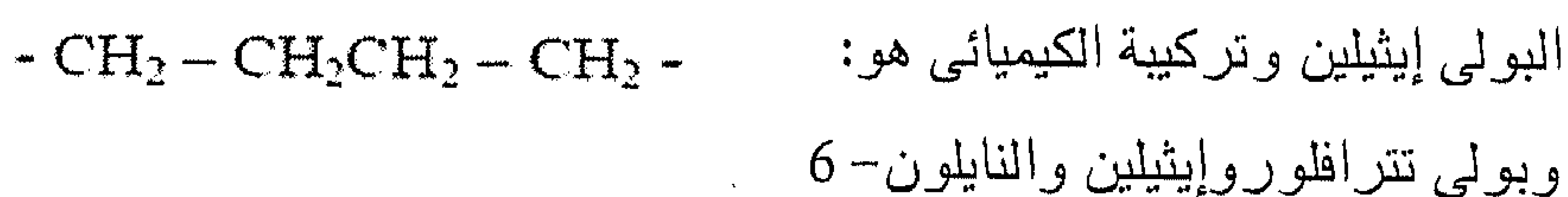
شكل (66) بعض أشكال التبلور فى البوليمرات.

التبلور والبوليمرات المتبلورة: إن مفهوم التبلور فى البوليمرات يختلف عن طبيعة التبلور بالنسبة للجزيئات الصغيرة، العضوية أو الغير عضوية، التى تترتب فيها عدد من الجزيئات أو الذرات مكونة تراكيب بلورية ذات أشكال هندسية ثابتة ومنتظمة، مثل التراكيب المنشورية أو الأبرية أو الهرمية وغيرها. غير أن ذلك لايحدث فى البوليمرات فالمقصود بالتبلور فى البوليمرات هو إمكانية ترتيب أجزاء السلاسل فى بعض البوليمرات وتكوين تراكيب منتظمة تسمى بالمناطق البلورية. وعلى هذا الأساس لايوجد بوليمر متبلور كلياً بنسبة 100 %. كما نعنى بالبوليمر المتبلور ذلك البوليمر الذى يحتوى على نسب عالية

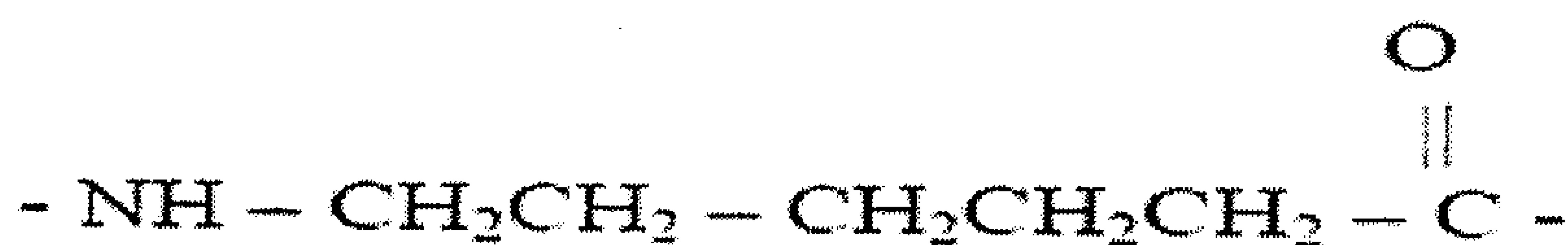
من التراكيب البلورية. ويطلق على النسبة المئوية للمناطق المتبلورة درجة التبلور.

متطلبات التبلور فى البوليمرات: حتى تتكون التراكيب البلورية فى البوليمرات لابد أن تتوفر فية بعض المواصفات المتعلقة بالتركيب الكيميائى للبوليمر وتاريخة الحرارى. ومن أهم هذة المتطلبات التى يجب توفرها لتكوين التراكيب البلورية ما يلى:أ- أنتظام التركيب الجزيئى: لكى يحدث فى البوليمر درجة عالية من التبلور لابد أن يكون التركيب الجزيئى للسلاسل البوليمرية منتظماً، حتى يكون بإمكان أجزاء من السلاسل البوليمرية الأقتراب من بعضها إلى مدى القوى الجزيئية بين السلاسل، والتى تحافظ بدورها على ثبات التركيب البلورى المنتظم، على سبيل المثال،

البولى إيثيلين وتركيبة الكيميائى هو:

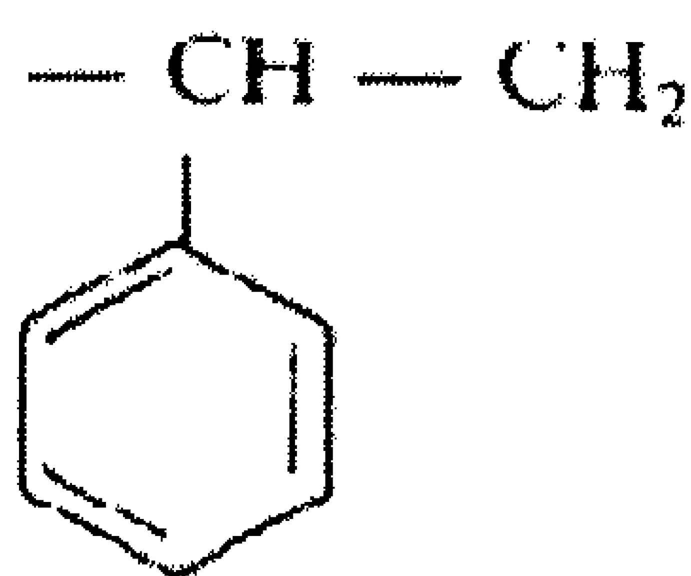


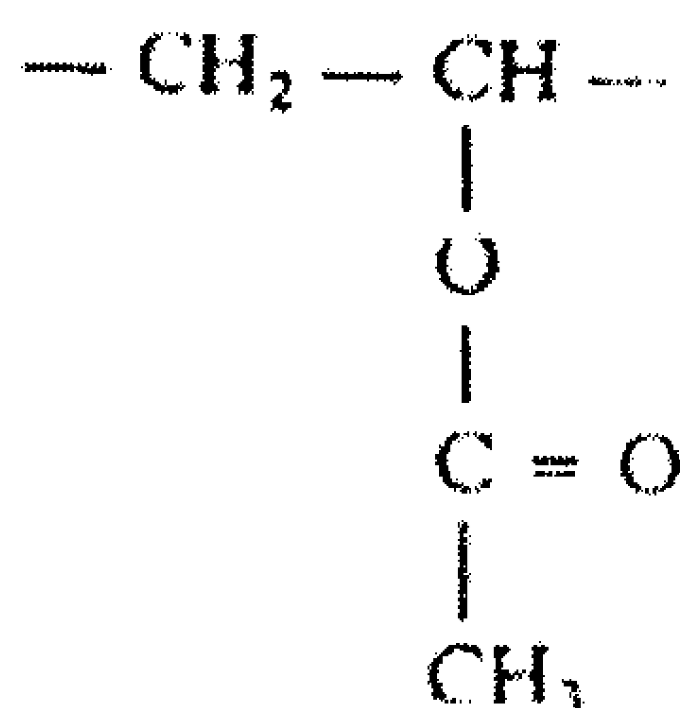
وبولى تترافلوروإيثيلين والنايلون- 6

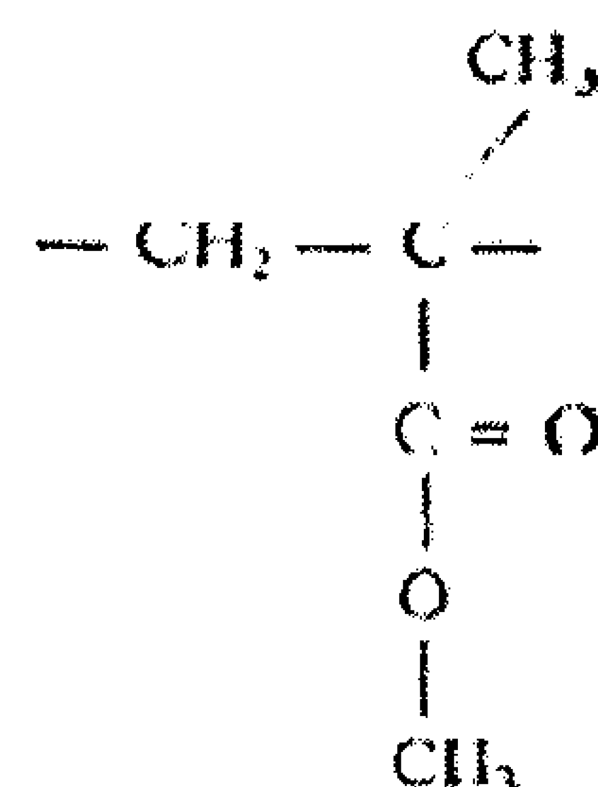


وغيرها من البوليمرات الخطية. ويلاحظ من تركيبها الكيميائى مدى الأنتظام الموجود فى هذة السلاسل والذى يجعلها تكون بوليمرات ذات درجة تبلور عالية نسبياً. إن وجود بعض التفرعات تعيق تكون التراكيب البلورية إذ أن البوليمرات المتفرعة تكون أقل قدرة على التبلور من البوليمرات وهناك علاقة بين درجة التفرع ودرجة التبلور. ومن الأمثلة المألوفة على هذا التأثير هو مانجدة فى البولى إيثيلين العالى الكثافة (بوليمر غير متفرع) الذى يعتبر بوليمراً لة درجة تبلور عالية، أما البولى إيثيلين المنخفض الكثافة (بوليمر متفرع) فهو بوليمر يمتاز بدرجة تبلور أقل. إن وجود مجاميع معوضة على السلاسل البوليمرية الخطية تعوق أيضاً تبلور البوليمر، لأنها تعوق السلاسل البوليمرية من التقارب من بعضها إلى مدى القوى الجزيئية، فلو أخذنا مثلاً البوليمرات الثلاث التالية ذات التركيب المبين إزاء كل منها:

بولي ستايرين — بولي خلات الفاينيل — بولي مثيل ميثا اكريلات



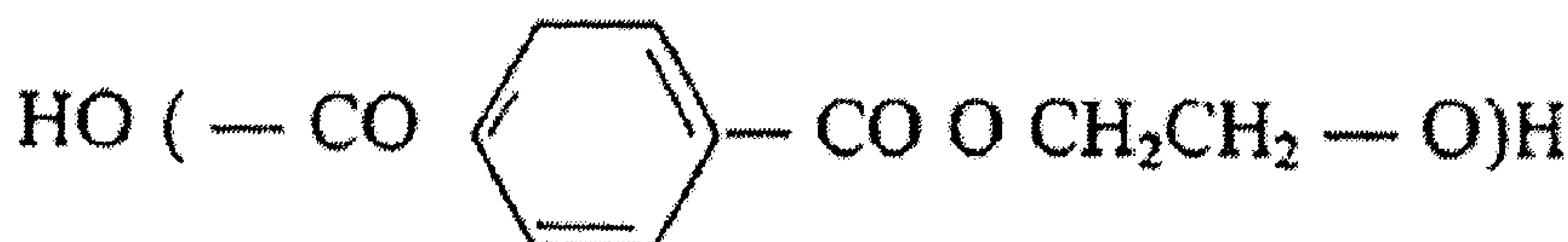




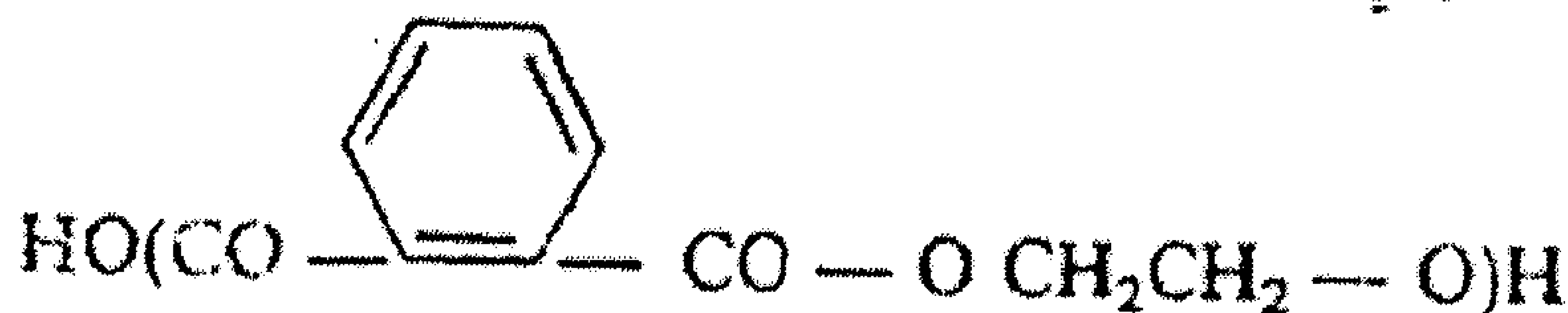
إن وجود المجموعات المعوضة تمنع هذة البوليمرات الثلاثة من التبلور لذلك فهى بوليمرات غير متبلورة(عشوائية) . amorphoys

ولانتظام السلاسل البوليمرية تأثير كبير على قابلية البوليمر للتبلور، على سبيل المثال

بولي (تيرفثالات الإثيلين)



بولي (تيرفثالات الإثيلين)



نجد أن للبوليمر الأول قابلية جيدة للتبلور بسبب تناظر أرتباط حلقة البنزين من الموقع بارا، وهذا مايجعل البوليمر أعلاة مناسباً لأنتاج الألياف الصناعية. أما بالنسبة للبوليمر الثاني فهو غير قابل على التبلور بسبب أرتباط الحلقة من الموقع أورثو- الذى يعيق بدورة

اقتراب السلاسل البوليمرية من بعضها، وبالتالى تمنع التبلور، لذلك نجد أن هذا البوليمر غير مناسب لأنتاج الألياف الصناعية لعدم قابلية للتبلور. من العوامل الأخرى المؤثرة على أنتظام التركيب الجزيئى للسلاسل البوليمرية درجة الأنتظام والتى تكون عالية فى البوليمرات الأيزوتكتيكية لذلك تكون قابلية هذة البوليمرات للتبلور عالية نسبياً، غير أن البوليمرات الأتكتيكية atactic polymers

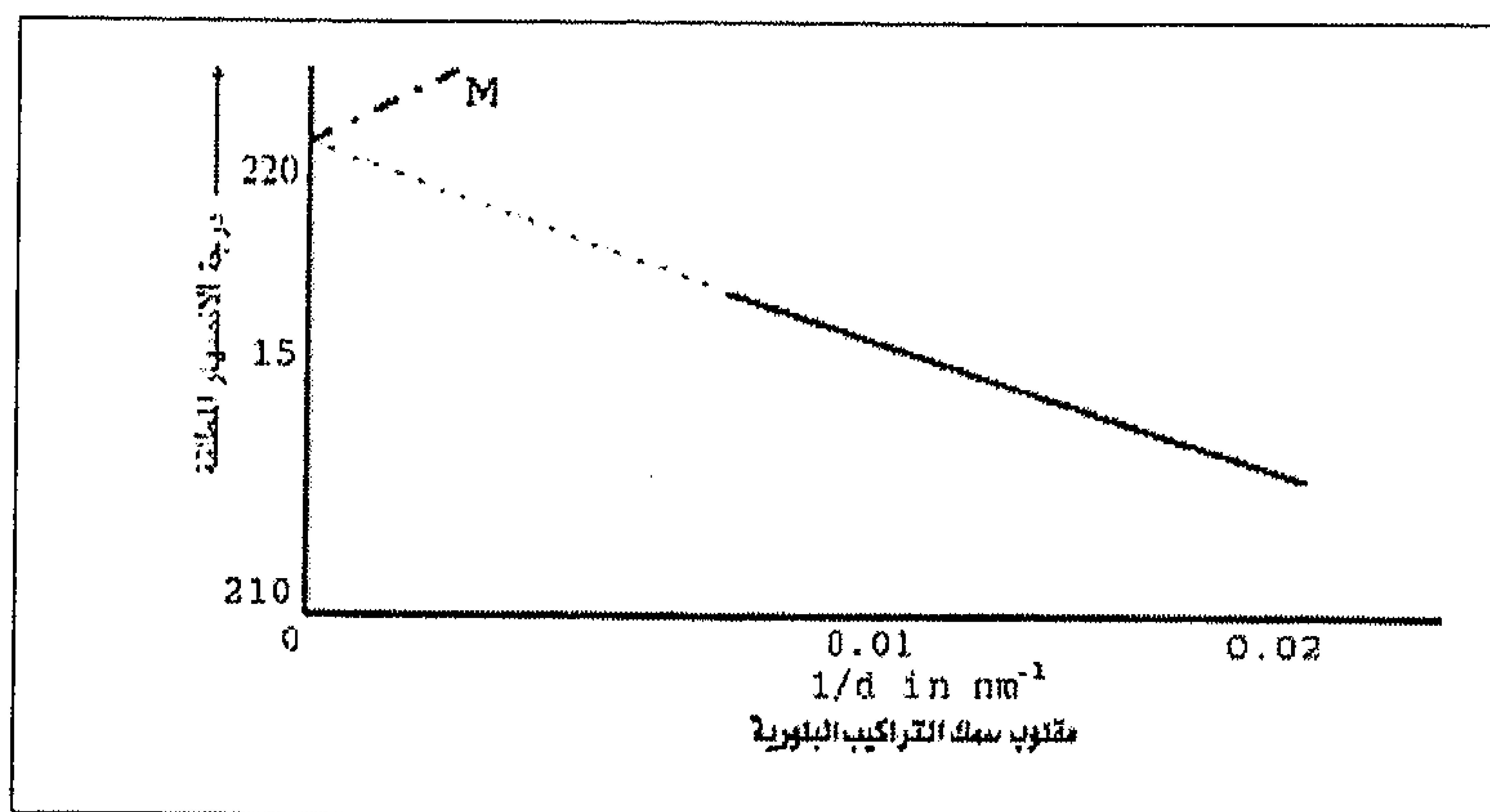
تكون غير متبلورة بسبب عدم انتظام المجموعات المعوضة على سلاسل البوليمر، وهذة بدورها تعوق اقتراب السلاسل من بعضها فتعوق التبلور، فلو أخذنا البولى ستيرين الأتكتيكى نجد أنة بوليمر غير متبلورamorphous . وتعتبر البلمرة المشتركة من العوامل الهامة المؤثرة على أنتظام التركيب الجزيئى للسلاسل البوليمرية. وهذة بدورها تؤثر تأثيراً كبيراً على درجة التبلور، وتعتمد درجة التبلور على نوع البلمرة المشتركة. فالكوبوليمرات العشوائية تكون غير متبلورة كلياً لعدم انتظام التركيب الجزيئى للوحدات التركيبية المختلفة، إلا إذا كانت المونوميرات المستخدمة فى تحضير الكوبوليمرات متناسقة جداً فى تركيبها الكيميائى. ويمكن أن تشترك فى نفس شبكة البوليمر كما هو الحال عند البلمرة المشتركة للأيثيلين وتترافلوروإيثيلين أوكوبوليمر كحول الفينيل والأيثيلين، ففى هذة الحالات يمكن أن يتكون كوبوليمر ذات درجة تبلور منخفضة. أما فى حالة الكوبوليمرات القالبيةBlock copolymers فإن قابليتها للتبلور تعتمد على نوع المونوميرات المستخدمة فى تحضيرها. وتعتمد درجة التبلور أيضاً على طول السلسلة البوليمرية فى كل قالب من الكوبوليمر.

ب- **القوى بين السلاسل البوليمرية:** تعتمد درجة التبلور فى البوليمرات على مقدار القوى الثانوية الموجودة بين السلاسل البوليمرية وقد سبق الأشارة لها.

ج- **حرية الحركة الموضعية للسلاسل البوليمرية:** تعتبر حرية حركة السلاسل أو مقاطع من السلاسل البوليمرية من العوامل الهامة المؤثرة على قابلية البوليمر للتبلور، فكلما أزدادت قدرة السلاسل على الحركة الموضعية كلما ازدادت قابليتها للتبلور، وبالتالى فالبوليمرات المكونة من وحدات تركيبية صغيرة متناظرة تكون

أكثر قدرة على التبلور، من البوليمرات المتكونة من وحدات تركيبية كبيرة وقليلة التناظر. على سبيل المثال، لو أخذنا البولى إيثيلين الذى يتكون من وحدات الأيثيلين الصغيرة المتناظرة، تكون للسلاسل البوليمرية حرية عالية للحركة، مما يؤدى إلى إصطفاف سلاسل البوليمر فى تراكيب بلورية منتظمة، لذلك نجد أن البولى إيثيلين يتبلور حال تبريد مصهورة ، بينما نجد أن بولى تيرفيثالات الأيثيلين يكون عند التبريد المفاجىء لمصهورة بوليمراً غير متبلور، ولايحدث فية تبلوراً عند درجة الحرارة الطبيعية وذلك لأن السلاسل البوليمرية تتكون من وحدات تركيبية كبيرة نسبياً وأقل تناظراً من وحدات الأيثيلين لذلك تكون سلاسلها صلدة stiff وغير قادرة على الحركة، وبالتالى فإن تبلورها يحدث فقط عند درجات الحرارة المرتفعة نسبياً، لكى تكون السلاسل عند هذة الدرجات الحرارية المرتفعة قادرة على الحركة الموضعية بغرض تنظيم نفسها فى تراكيب متبلورة.

التبلور ودرجة الأنصهار: التبلور الكامل فى البوليمرات نادر الحدوث لذلك عندما يقال بوليمر متبلور فيقصد بذلك أن هذا البوليمر يمتلك درجة عالية جداً من البلورة، ففى أغلب الأحيان تترتب بعض أجزاء السلاسل البوليمرية وتتكون مناطق منتظمة هى المناطق المتبلورة، أما باقى أجزاء السلاسل فتبقى موزعة بشكل أعتباطى وتكون فى الحالة الزجاجية(غير المتبلورة) . والنسبة بين المناطق المتبلورة وغير المتبلورة (غير المنتظمة) تسمى بدرجة التبلور. ويمكن تعيين هذة النسبة عملياً بعدة طرق منها: تشتت الأشعة السينية، أو من خلال قياس مقدار الزيادة فى كثافة البوليمر بسبب تكوين التراكيب البلورية، والطرق المعتمدة على القياسات الحرارية. وتعتبر درجة الأنصهار البلورية من الثوابت الفيزيائية الهامة بالنسبة للبوليمرات المتبلورة من الناحية التكنولوجية حيث يحدث عند هذة الدرجة تغيرات كبيرة فى الخصائص الفيزيائية للبوليمر مثل تغير الحجم النوعى والسعة الحرارية ولزوجة البوليمر، ويمكن بالتالى استخدام تغير هذة الخصائص كوسائل لقياس درجة أنصهار البوليمر المتبلور، والبوليمرات المتبلورة تنصهر عادة ضمن مدى من درجات الحرارة، وذلك لتغير تراكيب المناطق المتبلورة من حيث حجمها ومن حيث تكاملها.



شكل (67) تأثير أبعاد التراكيب البلورية على درجة أنصهار البوليمرات المتبلورة

(وهذة العلاقة خاصة ببولى كلوروترای إيثيلين).

ومصطلح درجة الأنصهار البلورية Tm يمثل درجة الحرارة التى تختفى عندها أخر التراكيب البلورية. وتعتمد درجة الأنصهار البلورية على الكثير من العوامل منها مايتعلق بتركيب البوليمر، ومنها مايتعلق بطرق قياس درجة الأنصهار البلورية، مثل سرعة التسخين. فلغرض الحصول على درجة أنصهار بلورية دقيقة يجب أن تكون سرعة التسخين بطيئة جداً، لأن درجة الأنصهار المعينة تكون أعلى كلما ازدادت سرعة التسخين حيث أن معظم البوليمرات رديئة التوصيل للحرارة.

ويوجد مفهومان رئيسيان للتبلور فى البوليمرات وهما:

المفهوم الأول(نظرية الأجواء الوهاجة): تكون المناطق المنتظمة الناتجة عن ترتيب بعض أجزاء السلاسل البوليمرية موزعة بين المناطق غير المتبلورة، وتكون على شكل أقراص وأوتاد تشتت الضوء.

المفهوم الثانى(نظرية السلاسل المطوية): وضع هذا المفهوم بعد أن نجح بعض الباحثين فى تحضير بوليمرات منفردة من المحاليل المخففة جداً، فقد وجد من دراسة هذة البلورات المنفردة بأنها تتكون نتيجة للطيات المختلفة التى تحصل للسلاسل البوليمرية، فقد تنطوى السلاسل البوليمرية على نفسها بإنتظام لعدة مرات لتكوين التراكيب البلورية، وتسمى هذة النظرية بنظرية السلاسل المطوية.

العوامل التى تعتمد عليها درجة التبلور: من أهم هذة العوامل مايلى:

طبيعة المجموعات المعوضة الموجودة على السلسلة البوليمرية / حجم هذة المجموعات/ مدى قطبيتها / درجة تفرع السلاسل البوليمرية / الأنتظام الفراغى للسلاسل البوليمرية / سرعة تبريد مصهور البوليمر. فإذا كان التبريد مفاجئاً Quenching تكون درجة البلورة منخفضة، وأما التبريد البطيء فيزيد من درجة التبلور.

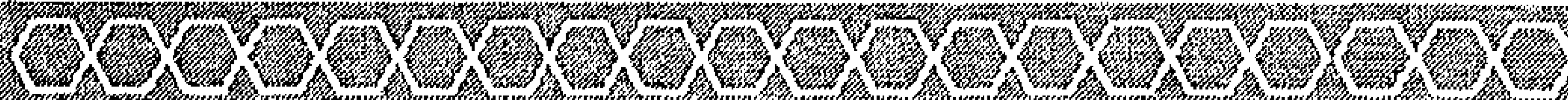
طرق زيادة درجة التبلور: من الممكن زيادة التبلور بعدة طرق منها: اختيار المذيب المناسب- ودرجة الحرارة المناسبة - وكيفية الترسيب من المحاليل الساخنة.

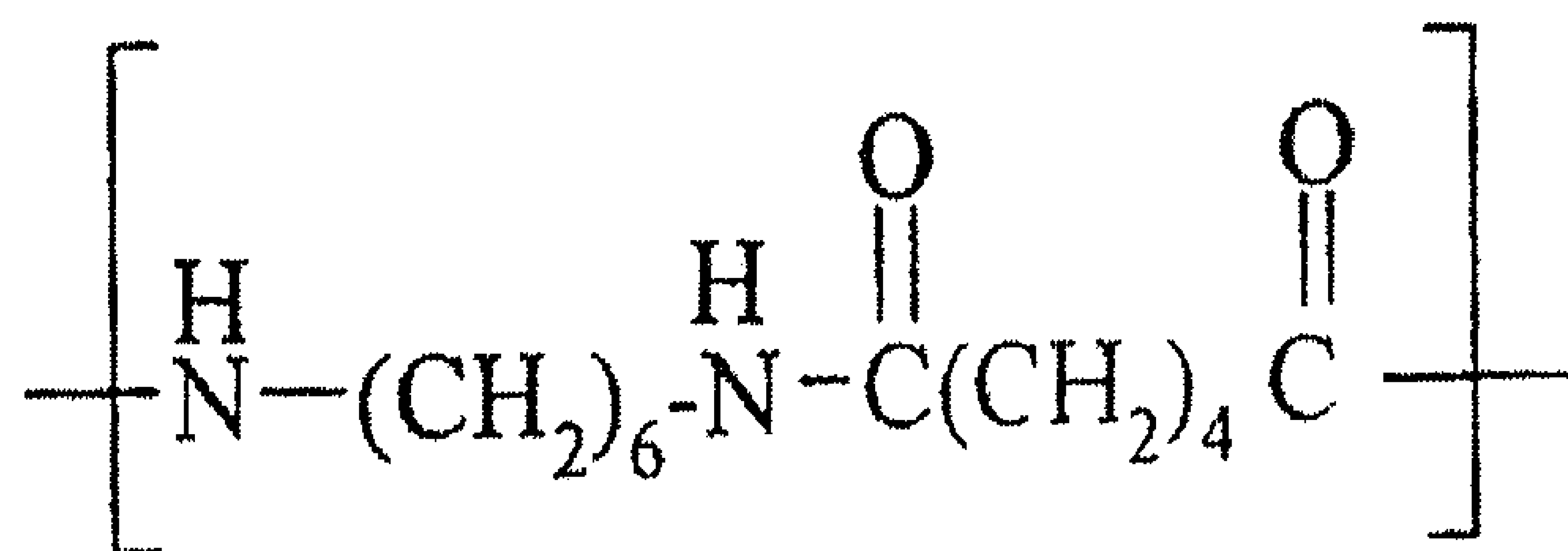
وتمتاز البوليمرات المتبلورة بمتانتها وأرتفاع درجات حرارة أنصهارها وخواصها الميكانيكية الجيدة ومقاومتها العالية للمذيبات، ولذا تستخدم بكثرة فى إنتاج الألياف الصناعية. ومن الصفات المميزة والهامة للبوليمرات المتبلورة درجة انصهارها البلورية ويرمز لها بالرمز(Tm) وهى درجة الحرارة التى تختفى عندها التراكيب البلورية. أما طرق قياس درجة الأنصهار البلورية (Tm) فى البوليمرات فهى:

استخدام المجهر المستقطب- بواسطة الأجهزة التى تعتمد على قياس التغير فى المحتوى الحرارى فى وحدة الكتلة enthalpy مثل الفحص التفاضلى الكالوريمترى والتحليل الحرارى التفاضلى. ولقد وجد أن درجة الأنصهار البلورية تعتمد اعتماداً رئيسياً على درجة التبلور، فالبولى ستيرين العادى (غير المتبلور) ينصهر ويتحول إلى مصهور لزج فى درجة الحرارة 100 م^5 وهى قريبة من درجة Tg .

العوامل المؤثرة على درجة الأنصهار البلورية:

تعتمد درجة الأنصهار البلورية على عدة عوامل منها: الوزن الجزيئى للبوليمر- وجود التراكيب الأروماتية فى سلاسل البوليمر- القوى البينية الجزيئية مثل الروابط الهيدروجينية- درجة الأنتظام الفراغى. ويقال بصورة عامة أن درجة الأنصهار تتناسب طردياً مع العوامل السابقة فنجد مثلاً أن للنايلون66 درجة انصهار265م^5 .

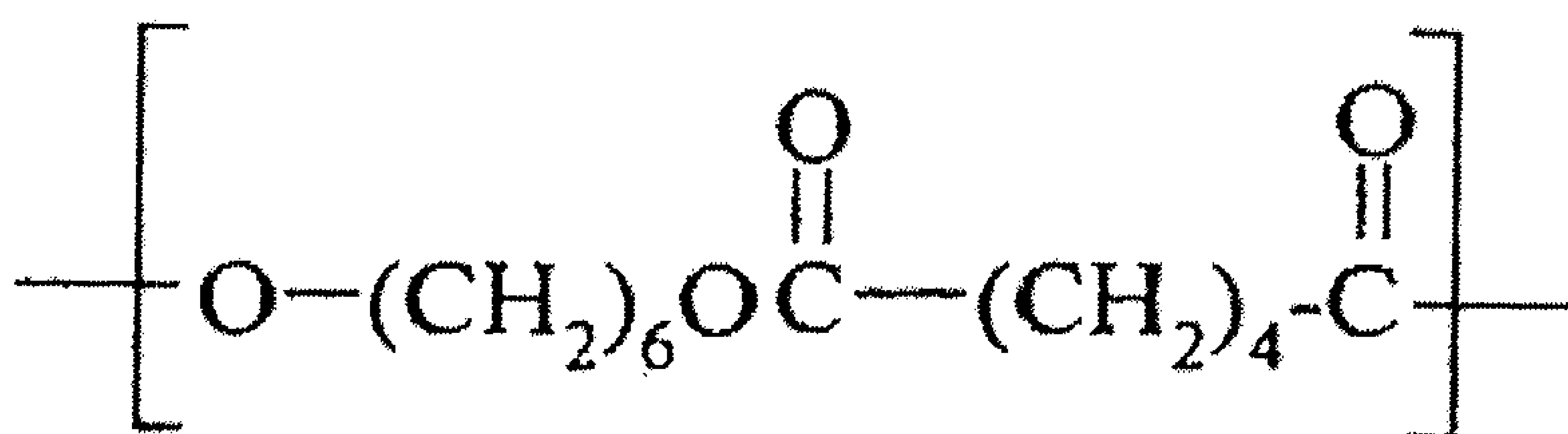




$265 = T_m$

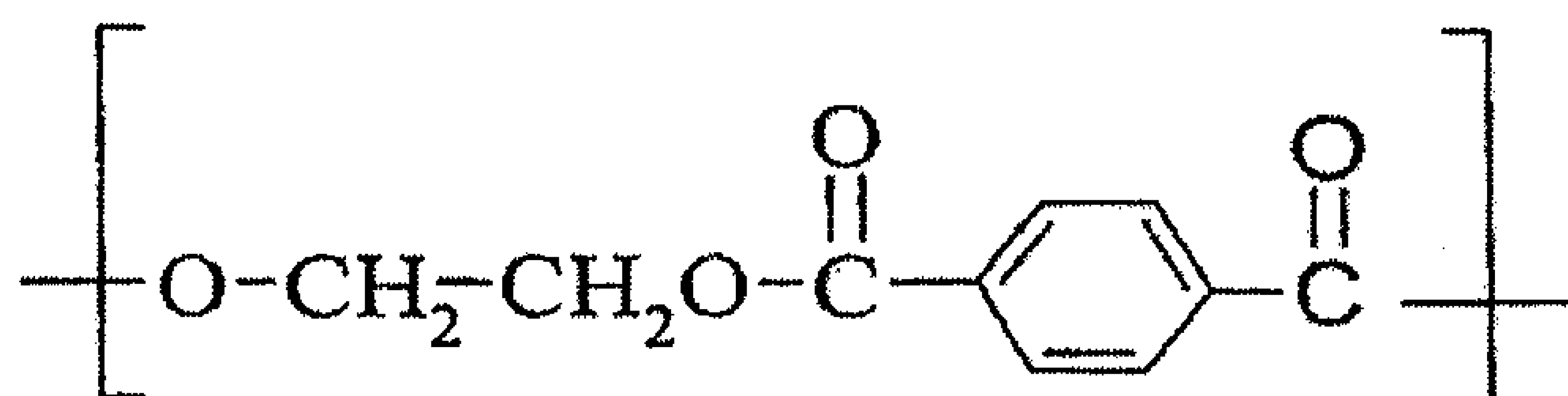
نايلون 66–

أما درجة انصهار البولى أديبات الهكسا ميثيلين (Tm) فتبلغ 60 م°.



$60 = T_m$

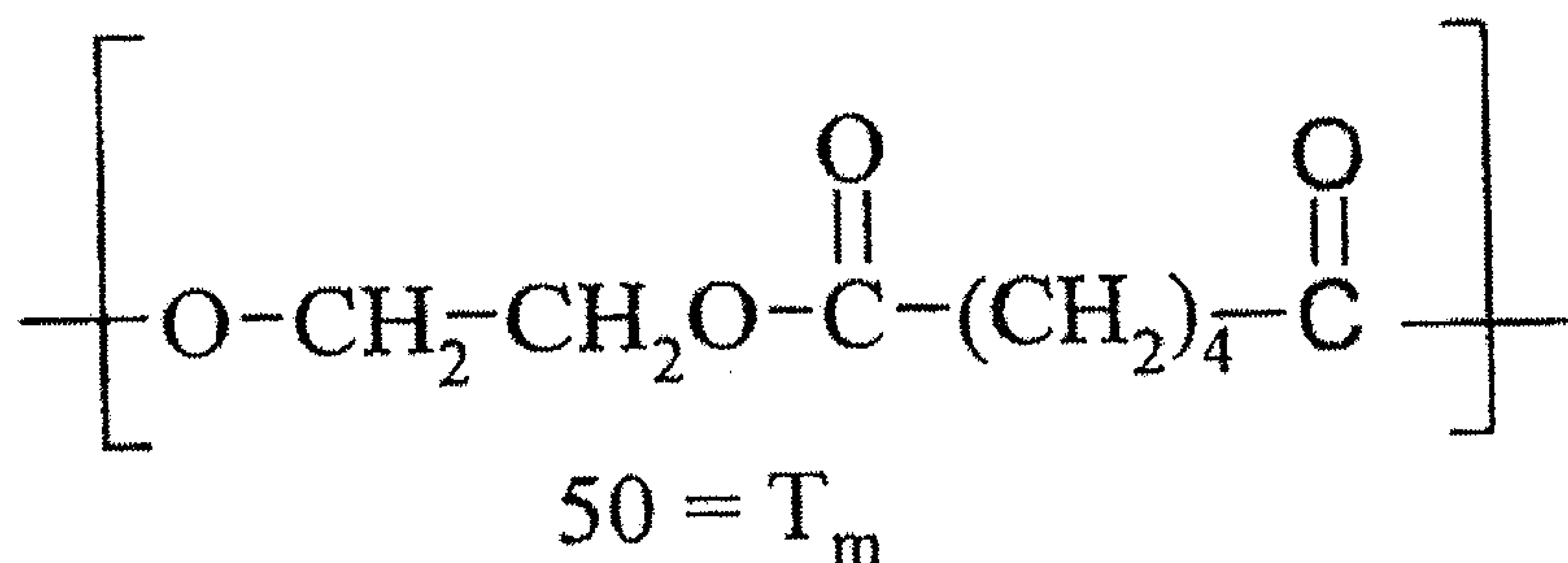
ويعود السبب فى ذلك إلى وجود الروابط الهيدروجينية القوية فى النايلون66 وانخفاضها فى اديبات الهكسا ميثيلين. وينصهر البولى تيرفيثالات الأيثيلين فى درجة حرارة تقرب من(220) Tmم°.



$220 = T_m$

بولى تير فيثالات الأيثيلين

وهنا يعود سبب ارتفاع درجة الأنصهار للبولى تير فيثالات الايثيلين إلى وجود التراكيب الأروماتية فى السلاسل البوليمرية. وينصهر البولى اديبات الأيثيلين عند درجة حرارة (Tm) تبلغ 50م[5] .



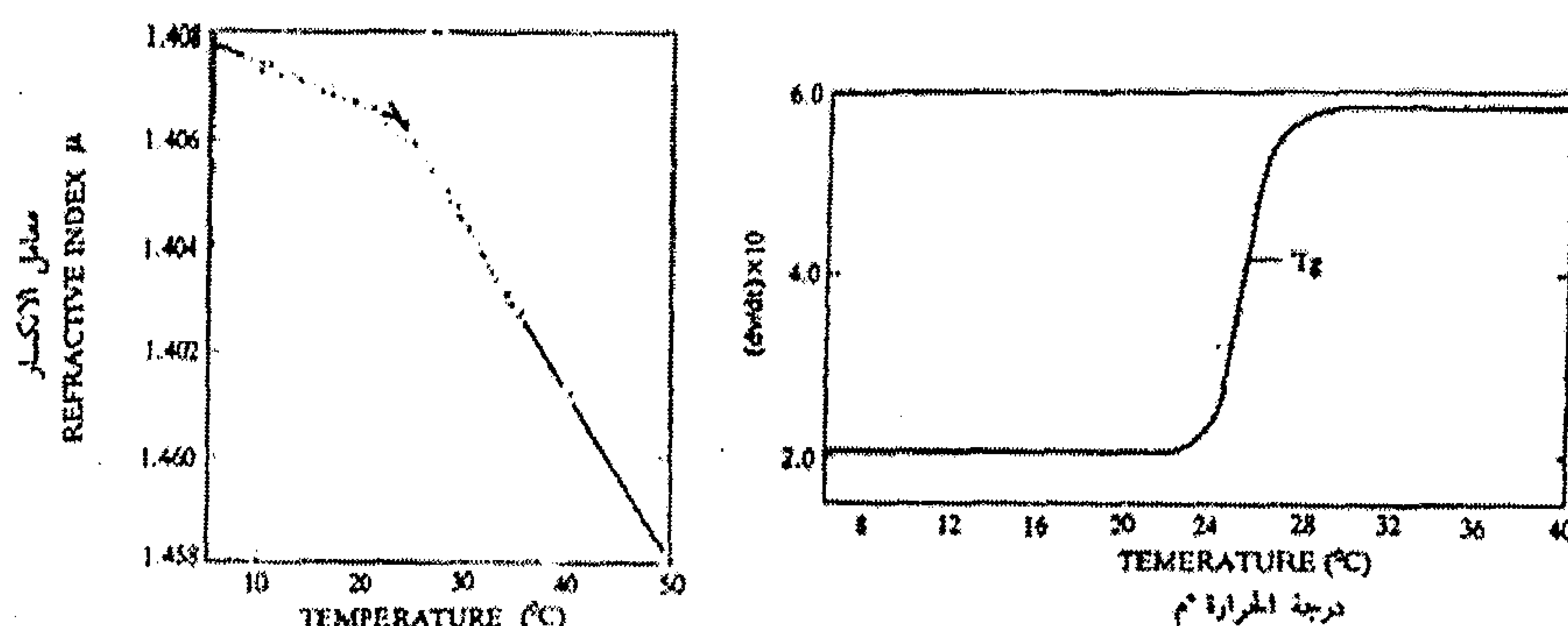
بولى أديبات الأيثيلين

الحالة الزجاجية ودرجة الأنتقال الزجاجى:

Glassy State and Glass Transition Temperature

عند تبريد بعض السوائل أو مصهورات المواد قد يحدث فيها ظاهرة تسمى بفوق التبريدsupercooling ومعنى ذلك التحول إلى الحالة الزجاجيةglass state من دون أن تتبلور، ففى هذا النوع من المواد تتغير لزوجة المصهور بسرعة كبيرة جداً وفى حدود بضع درجات من الحرارة وتتغير حالة المادة من سائل لزج إلى مادة صلدة قوية أو مادة زجاجية، وتسمى درجة الحرارة التى يحدث عندها هذا التحول بدرجة الإنتقال الزجاجى glass –transition temerature ويرمز إلى درجة الأنتقال الزجاجى عادة بالرمزTg. ومعظم البوليمرات إما فى صورة غير متبلورة (زجاجية) أو تحتوى على مناطق غير متبلورة حتى ولو كانت من البوليمرات المتبلورة. ومن خصائص الحالة الزجاجية فى البوليمرات مانلاحظة من تغير صفاتها الميكانيكية والفيزيائية عند درجة

الأنتقال الزجاجى والتى يتحول عندها البوليمر من مادة زجاجية صلبة قوية إلى مادة مرنة جلدية، وفوق درجة الأنتقال الزجاجى يكون البوليمر ليناً ومرناً، ويكون البوليمر عند هذة الدرجات الحرارية إما فى الحالة المطاطية، أو على هيئة سوائل عالية اللزوجة. وتتغير خواص البوليمر الميكانيكية تغيراً كبيراً عند درجة الأنتقال الزجاجى فمثلاً يقل معامل المرونةelastic modulus بحوالى 1000 مرة عندما ترتفع درجة الحرارة فوق درجة الأنتقال الزجاجى، ولهذا السبب تعتبر درجة الأنتقال الزجاجى من أهم الخصائص الفيزيائية للبوليمرات من حيث إعتماد الخواص الميكانيكية للبوليمرات عليها. وتحدث تغيرات كبيرة فى العديد من الثوابت الفيزيائية عند درجة الأنتقال الزجاجى منها معامل التمدد الحرارى والسعة الحرارية ومعامل الأنكسار وسلوك الرنين المغناطيسى والخواص الكهربية وغيرها.



شكل (68) تغير بعض الخواص الفيزيائية للبوليمرات عند درجة الأنتقال الزجاجى.

أ- معامل الأنكسار. ب - معامل التمدد الحرارى.

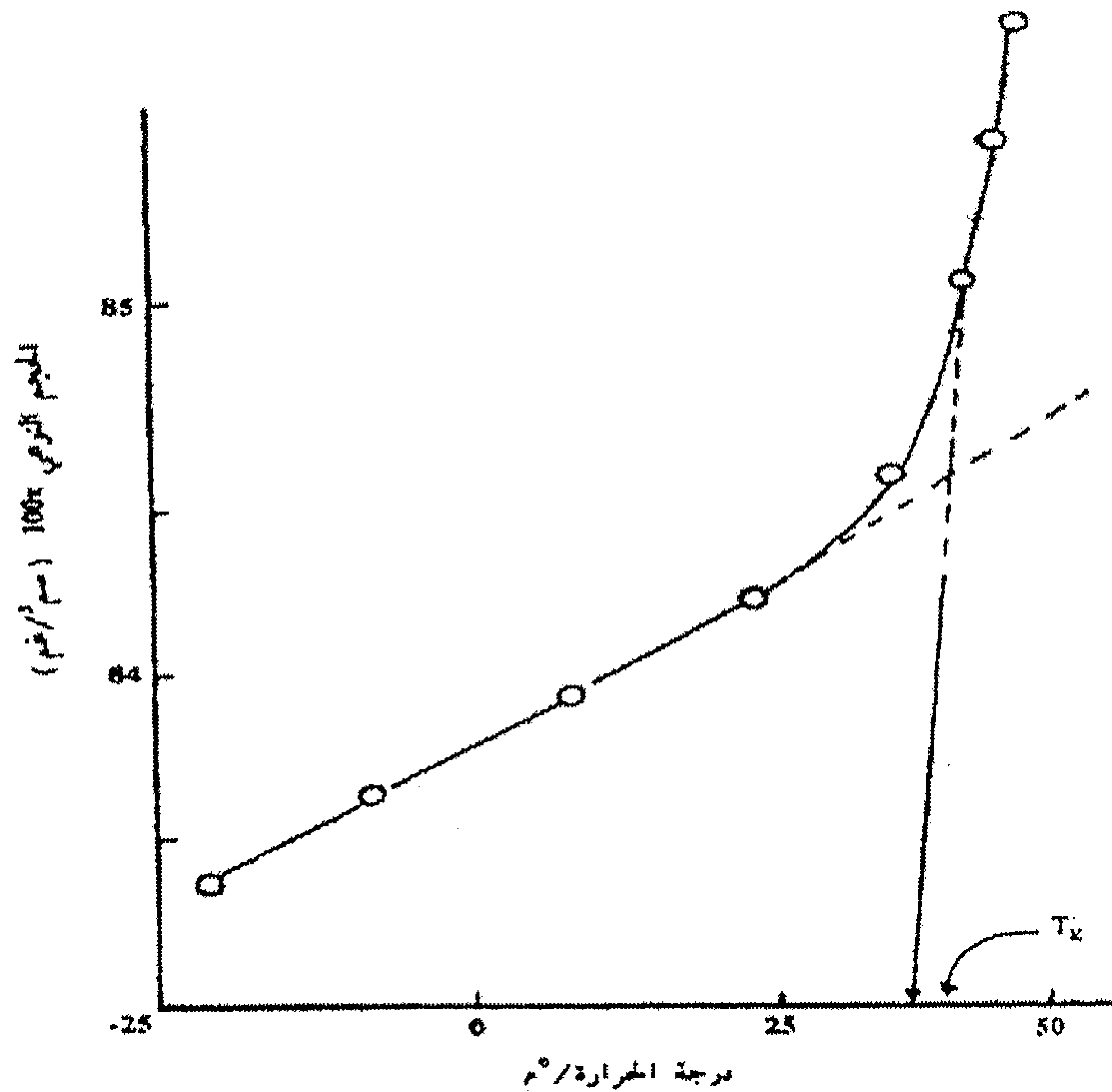
ج- الحجم النوعى لبولى خلات الفينيل.

وتتصف البوليمرات المطاطية أوالمرنة بأن درجة انتقالها الزجاجية تقع تحت درجة الحرارة الطبيعية ودرجة حرارة الغرفة، وهى لهذا السبب تتصف بالمرونة، بينما تكون درجة الأنتقال الزجاجى للبوليمرات إلهشة والصلدة فوق درجة حرارة الغرفة.

تعريف درجة الأنتقال الزجاجى Tg:

هى درجة الحرارة التى يتحوَل عندها البوليمر إلى الحالة الزجاجية (يتحول من سائل لزج إلى مادة صلدة قوية أو زجاجية) دون أن تتبلور.

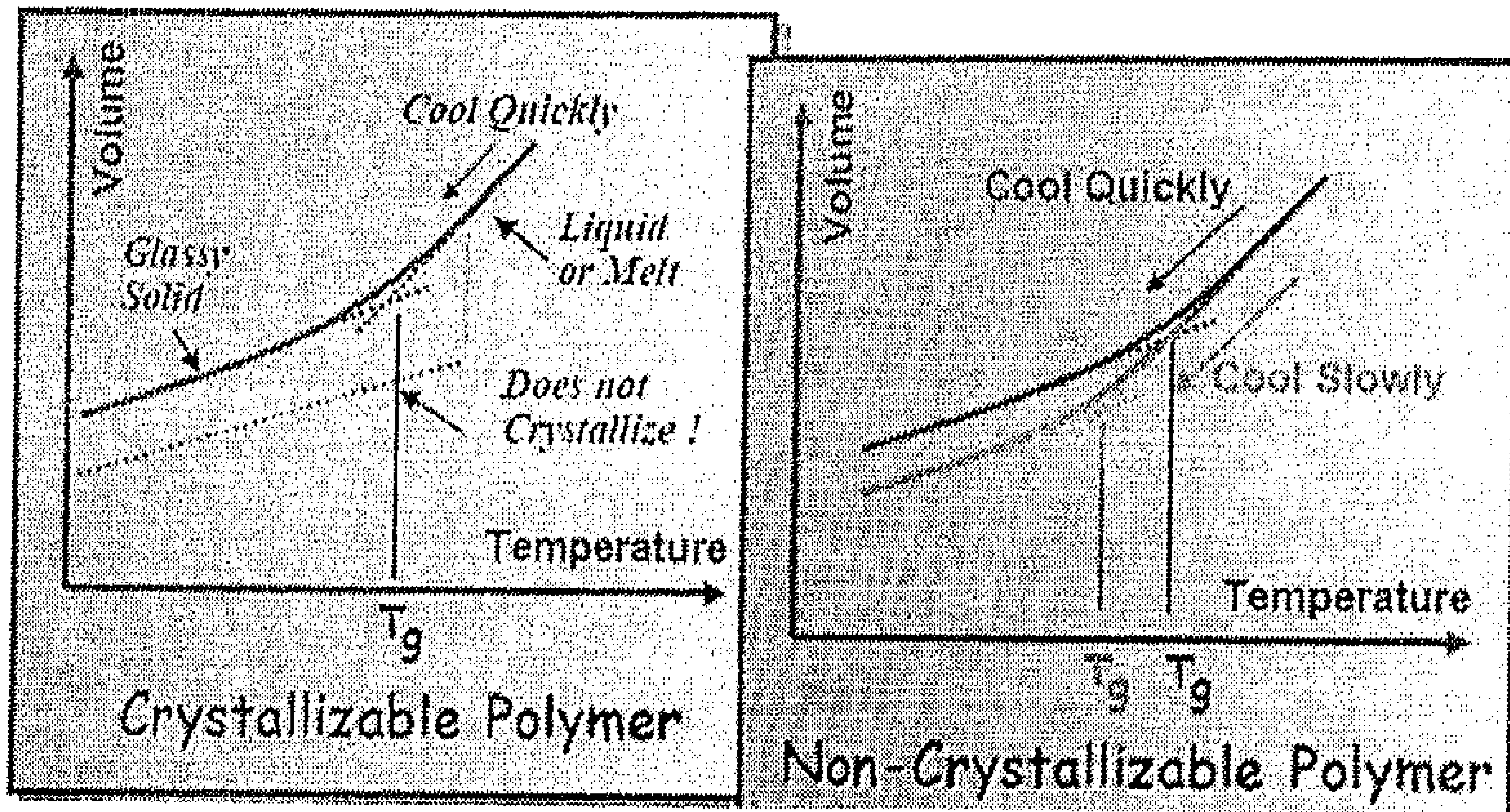
طرق تعيين درجة الأنتقال الزجاجى: تعتمد هذة الطرق على قياس التغير الحادث فى الحجم، مع تغير درجة الحرارة، حيث يحدث عادة تغير ملحوظ فى الحجم عند درجة الأنتقال الزجاجى، وفى الشكل التالى نرى كيفية تغير حجم البوليمر مع تغير درجة الحرارة، ويلاحظ من الشكل أن معامل التمدد فوق درجة الأنتقال الزجاجى يكون أعلى من معامل التمدد تحت درجة الأنتقال الزجاجى.



شكل رقم (69)

إيجاد درجة الأنتقال الزجاجى بواسطة تغير الحجم النوعى لبولى خلات الفينيل مع تغير درجة الحرارة م[5] .

كما تستخدم الخصائص الفيزيائية الأخرى مثل معامل الأنكسار refractive index والتوصيل الحرارى thermal conductivity والسعة الحرارية heate capacity و قياس التغير فى المحتوى الحرارى فى وحدة الكتلة enthalpy . ويمكن استخدام أى من الخصائص السابقة فى قياس درجة الأنتقال الزجاجى، على سبيل المثال، يوجد العديد من الأجهزة التى تعتمد فى قياس Tg على دراسة تغير enthalpy مع تغير درجة الحرارة.



شكل (70) البلورية والأنتقال الزجاجى.

الخصائص الميكانيكية للبوليمرات:

تعتبر الخصائص الميكانيكية من الخواص الهامة جداً من الناحية العملية مثل القوة والمتانة والأستطالة والمرونة وغيرها. وتعتمد الخواص الميكانيكية للبوليمرات على: التركيب الكيميائى للبوليمر، الوزن الجزيئى للبوليمر وأنتشار الوزن الجزيئى، التشابك والتفرع، التبلور والتركيب البلورى فى البوليمرات، مقدار القوى الجزيئية بين سلاسل البوليمر، درجة الحرارة، الضغط الخارجى، البلمرة المشتركة ونوع الكوبوليمرات، الملدنات والتلدين، التوجية الجزيئى وأتجاة التوجية، المواد المالئة المستخدمة، والعوامل الكيميائية المتعلقة بالتركيب الكيميائى مثل الاستقطاب والتوجية وخطية السلاسل وتركيب البوليمر سواء كان أليفاتياً أو أروماتياً ونوع القوى الجزيئية،

وغيرها من العوامل التى سبق توضيح تأثيرها على الخواص الفيزيائية للبوليمرات. كما يوجد عوامل خارجية بيئية أو أستخدامية لها تأثير بليغ على خواص البوليمر الميكانيكية ومن أهم هذة العوامل مايلى: درجة الحرارة- زمن الأجهاد وسرعة الأجهاد- الضغط- نوع التشوة Deformation(انسياب shear، شد Tensile، انضغاط compresion، التواء Bending) - التاريخ الحرارى للبوليمر والمعاملة الحرارية- وطبيعة الظروف المحيطة. وهناك أعتماد كبير للخواص الميكانيكية للبوليمرات على درجة الحرارة وزمن التحمل، مقارنة بالمواد البنائية الأخرى الأقل تأثراً بهذين العاملين. ويعود سبب هذا الأعتماد إلى طبيعة البوليمر - اللزوجة المرونية. فالبوليمرات تتسم بصفات السوائل اللزجة التى عند فرض إجهاد عليها نجد أن الأجهاد يتلاشى على هيئة حرارة. وعند رفع الأجهاد عنها تبقى فى الحالة المشوهة وغير قادرة على إعادة مواصفاتها الأولية، وفى نفس الوقت فإن البوليمرات تمتاز بصفات المرونة أى عند فرض إجهاد ما عليها فإنها تخزن الشغل المصروف عليها على هيئة طاقة مخزونة، فتسترجع الأبعاد الأولية للبوليمر حال زوال الأجهاد عنها. وهى فى ذلك شأنها شأن الياى(السوستة) spring . ولهذا السبب فإن دراسة الخواص الميكانيكية للبوليمرات معقدة جداً لتعدد المتغيرات والعوامل المؤثرة على الخاصية الواحدة. والجدير بالذكر أن قياس الخواص الميكانيكية تحت ظروف محددة لكل خاصية ذات أهمية كبيرة، فعند اختيار البوليمر المناسب لأستخدامات معينة، يجب دراسة مدى مقاومة البوليمر لأنواع الأجهاد المختلفة التى قد تتعرض لها المنتجات المصنوعة من البوليمر خلال فترة الأستخدام. ولهذا السبب هناك خواص ميكانيكية محددة لكل صنف من أصناف البوليمرات، فالصفات الميكانيكية المراد قياسها للمطاط تختلف عن نظيراتها الخاصة بالألياف أو الخاصة بالبلاستيكات.

قوة الشد Tensile strength : تعرف قوة الشد بأنها القوة اللازمة لقطع نموذج من البوليمر بسرعة سحب stretching rate ثابتة، ولقياس قوة الشد تستخدم نماذج ذات أبعاد ومواصفات قياسية متفق عليها، فإما أن تكون القطعة مستطيلة أو ذات أشكال أخرى. تثبت العينة فى جهاز خاص بواسطة ماسكات خاصة، ثم يسلط علية قوة سحب بسرعة

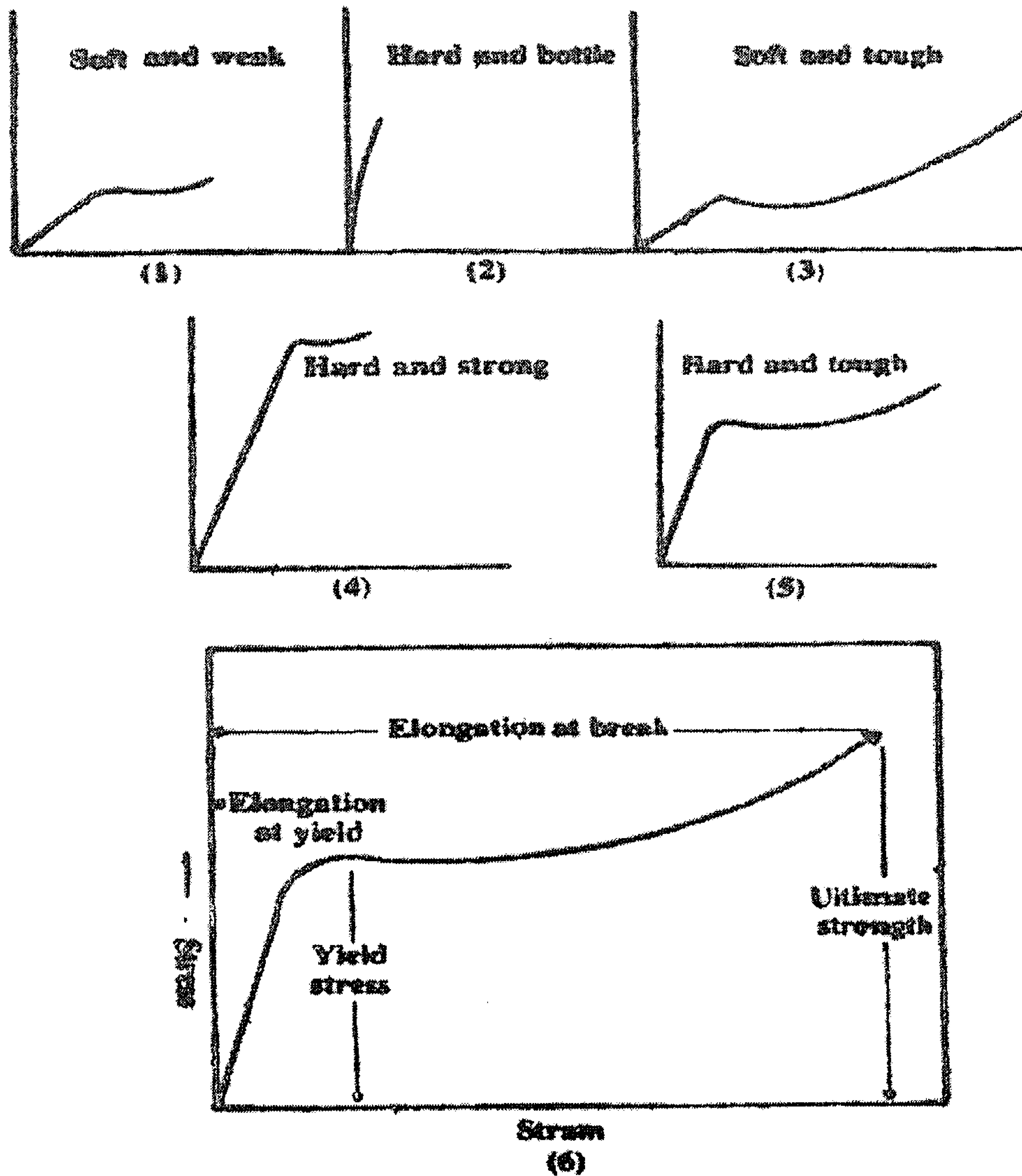
مناسبة وثابتة، حيث يقوم الجهاز بتسجيل العلاقة بشكل خطى بيانى منحنى يمثل العلاقة بين القوة المسلطة على العينة ومقدار الأستطالةelongation التى تحدث فى البوليمر، وتعرف مثل هذة المنحنيات بمنحنيات الأجهاد - التوترstress-strain curves. وتعتبر دراسة التغير الحادث فى أبعاد البوليمر كدالة للأجهاد stress من الخصائص الميكانيكية الهامة لجميع البوليمرات. وعند تسليط جهد على نموذج من البوليمر بسرعة ثابتة وقياس التشوة الحادث فى العينة، إما بدلالة تغيير فى الطول أو تغيير فى المساحة أو تغيير فى الحجم يمكن الحصول على سلوك البوليمر تحت تأثير الأجهاد. ومن طبيعة منحنى الأجهاد - التوتر الحصول على معلومات مفيدة جداً عن خصائص البوليمر من حيث قوتة ومتانتة ومرونتة وأقصى جهد يتحملة العينة وأقصى استطالة قد تحدث فى العينة، بالأضافة إلى كثير من المعلومات الهندسية الشديدة الأهمية. ويقصد بالأجهاد عادة القوة(F) على وحدة مساحة المقطع العرضى للنموذج(A) ويرمز لها بالرمز σ ويمكن التعبير عنها فى المعادلة التالية:

$$\sigma - \frac{F}{A}$$

أما التوتر فالنوع المألوف منة هو الأستطالة، أى التغير فى الطول نتيجة التعرض للأجهاد σ ويقصد بالأستطالة نسبة التغير فى الطول إلى الطول الأصلى للعينة تحت الفحص، ويمكن التعبير عن ذلك بالمعادلة التالية:

$$C - \frac{L - L_o}{L_o} - \frac{\Delta L}{L_o}$$

حيث أن L_o الطول الأولي، L الطول النهائي و C الاستطالة وتختلف منحنيات الأجهاد بأختلاف نوع البوليمر.



شكل رقم (71) نماذج مختلفة لمنحنيات الأجهاد –الأستطالة لأصناف بوليمرية مختلفة:

1 – البوليمرات الضعيفة اللينة.
2 – البوليمرات الهشة القصيفة.
3 – البوليمرات الصلدة القوية.
4 – البوليمرات المرنة القوية.
5 – البوليمرات الصلدة المتينة جداً.
6 – الأجهاد والأستطالة للبلاستيكات عامة.

ويلاحظ من المنحنيات المبينة الناتجة من رسم العلاقة بين الأجهاد والأستطالة أن الجزء الأول من المنحنى عبارة عن خط مستقيم، وهذا الجزء يعبر عن المرونة التى تتسم بها البوليمرات بشكل عام. ولذلك فإن ميل هذا الجزء من المنحنى يمثل معامل المرونة Elastic modulus والذى يمثل النسبة بين الأجهاد والأستطالة أحد أنواع التوتر ضمن هذة الحدود. وعند إزالة الأجهاد عن العينة تسترجع العينة أبعادها الأصلية لأن الطاقة المصروفة عليها تكون مخزنة بشكل طاقة مرونة.

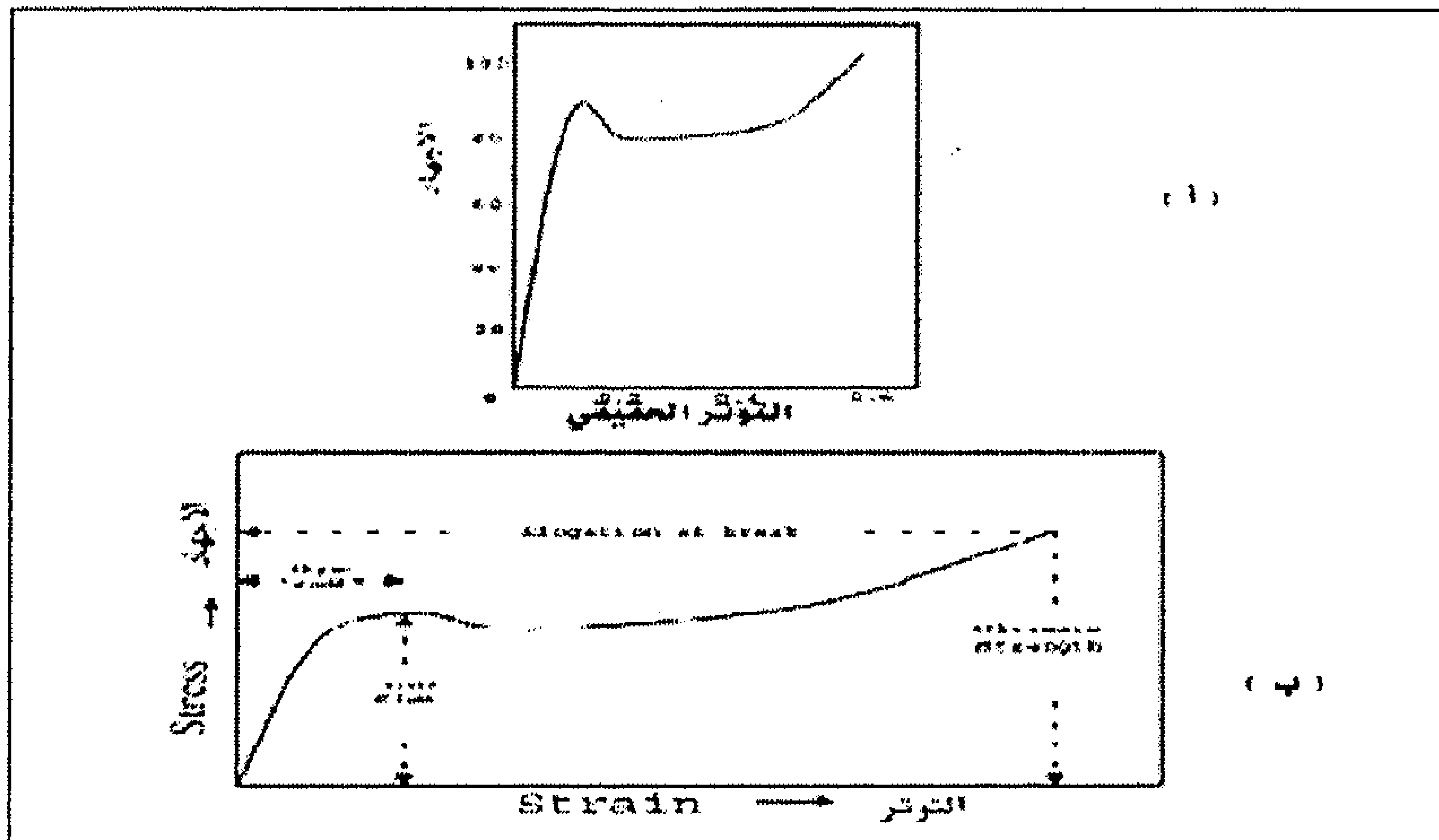
$$E=\frac{\Delta\sigma}{\Delta\varepsilon}$$

وبتجاوز هذا الجزء فإما أن تتمزق العينة عندما يكون البوليمر هشاً، أو يحدث وهن yield عند نقطة معينة فى العينة والتى تمثل أضعف نقطة، وبذلك يقل الأجهادstress فأعلى جهد تتحملة العينة قبل أن توهن تسمى قوة الشدTensile yield strength فإن نقطة الوهن أو نقطة الخضوع yield pointتمثل نهاية السلوك المرن فى البوليمر، وبعد هذة النقطة تكون التغييرات الطارئة على البوليمر غير معكوسة، أى عند إزالة الأجهاد لاتسترجع العينة أبعادها الأصلية بل تبقى مشوهة لأن الطاقة المصروفة هنا تستهلك فى فك الأشتباك الفيزيائى بين سلاسل البوليمر، وقد تؤدى إلى كسر بعض الروابط الرئيسية فى البوليمر. وبعد نقطة الخضوع yield point تبدأ منطقة الوهنyielding region فى العينة بالنمو على حساب طول العينة إلى أن تشمل جميع العينة الخاضع للأجهاد. وبعد هذة المرحلة يلاحظ زيادة الأجهاد تدريجياً، ويعود سبب ذلك إلى ترتيب السلاسل المسلطة على العينة(زيادة الأجهاد) تبلغ العينة مرحلة التمزق. كما يلاحظ أن البوليمرات المرنة أو المطاطية لاتعانى ظاهرة الخضوع أو الوهن، بل يزداد طول التغيير فى مساحة المقطع للعينة بشكل متجانس على طول الجزء المعرض للأجهاد، إلى أن تبلغ مرحلة أقصى جهد يتحملة البوليمر المطاطى عندئذ تتمزق العينة. وتمثل المساحة الكلية المحصورة بمنحنى الأجهاد تمثل الشغل المصروف على العينة. أما البوليمرات التى لاتعانى ظاهرة الخضوع

فعندئذ تتعرض العينة إلى إجهاد فيحدث تغيير فى طول العينة إضافة إلى التغيير الحادث فى مساحة المقطع العرضى. غير أن النسبة بين هذين التغييرين ثابتة وتسمى هذة النسبة بنسبة بوايزون(V) poisson ratio

$$\frac{\Delta C / C_o}{\Delta L / L_o} = \frac{\text{التغيير في العرض: العرض الأولي}}{\text{التغيير في الطول: الطول الأصلي}} = V$$

فعندما يكون حجم البوليمر المعرض للاجهاد ثابتاً عندئذ يكون(V) مساوياً النصف ولكن بشكل عام فإن معظم المواد يزداد حجمها عند تعرضها لأجهاد الشدTensil stress علية، فإن النسبة(V) تكون عادة أقل من النصف وهى تتراوح عادة مابين 0.2 و0.5وتصبح قريبة من النصف بالنسبة للمطاط والسوائل. ويمكن الحصول على منحنى مماثل للأجهاد والتوتر فى حالة الأنضغاط. وعند ضغط عينة من البوليمر وقياس الجهد والتغيير فى سمك العينة تحت الأنضغاط حيث يمكن رسم منحنى مماثل. وهناك العديد من الأجهزة المتطورة التى يمكن بواسطتها يمكن إيجاد منحنى الأجهاد للبوليمر سواء تحت السحب أو الأنضغاط.



شكل (72) نموذج لمنحنيات الجهد والأستطالة.

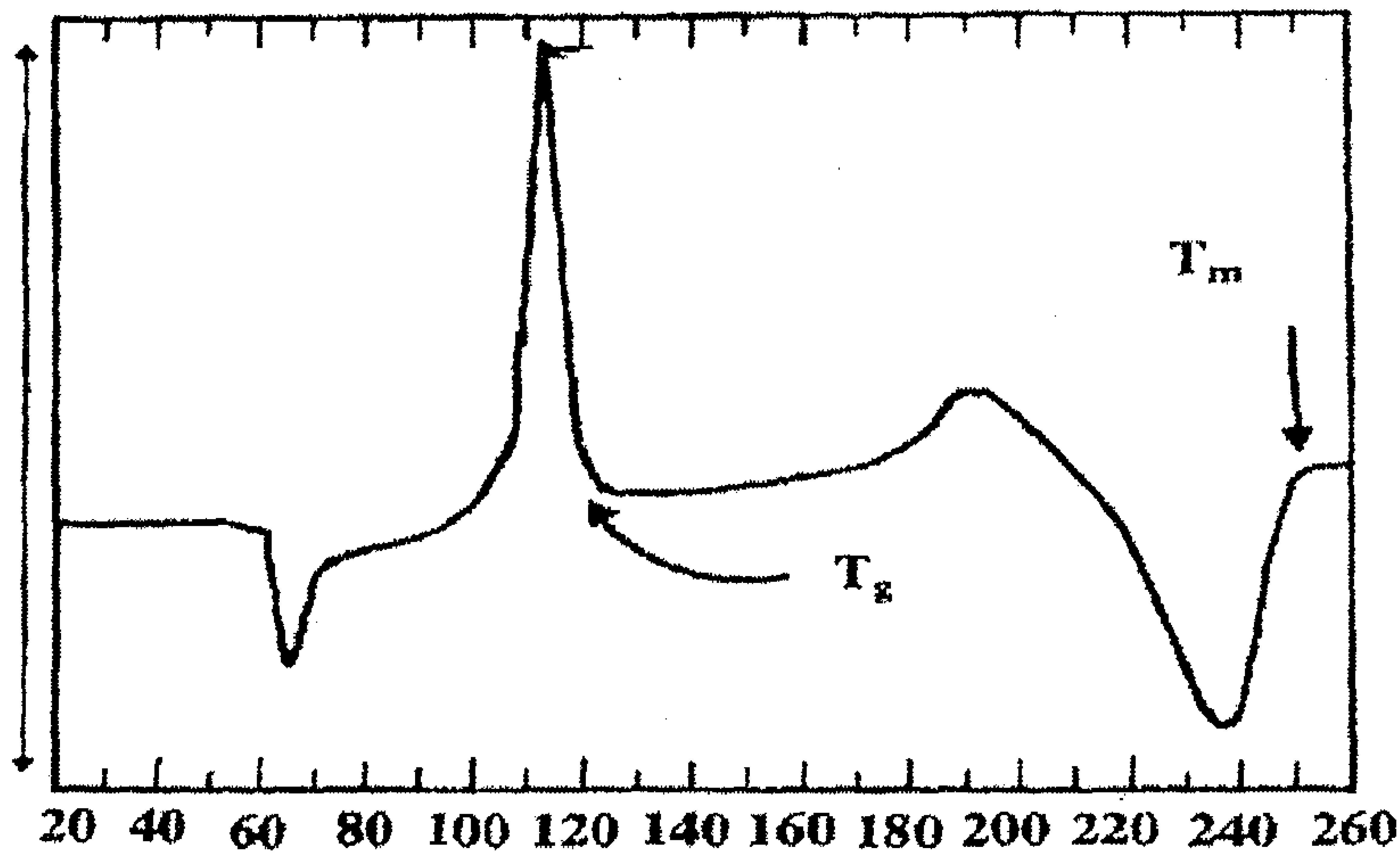
أ– فى حالة الأنضغاط. ب– فى حالة الشد. لبوليمر بولى كربونات.

تحليل البوليمرات:

يقصد بالتحليل كافة جوانب التشخيص للبوليمرات بدءاً بالتحليل الكيميائى النوعى qualitative analysis والتحليل الحرارى مثل الثبات الحرارى والمثبتات الضوئية photostabilizers ومضادات الأكسدةantioxidants والتحليلات الوزنية الحرارية thermogravimetric وانتهاء بالدراسات الطيفية .

أهم طرق التحليل للبوليمرات:

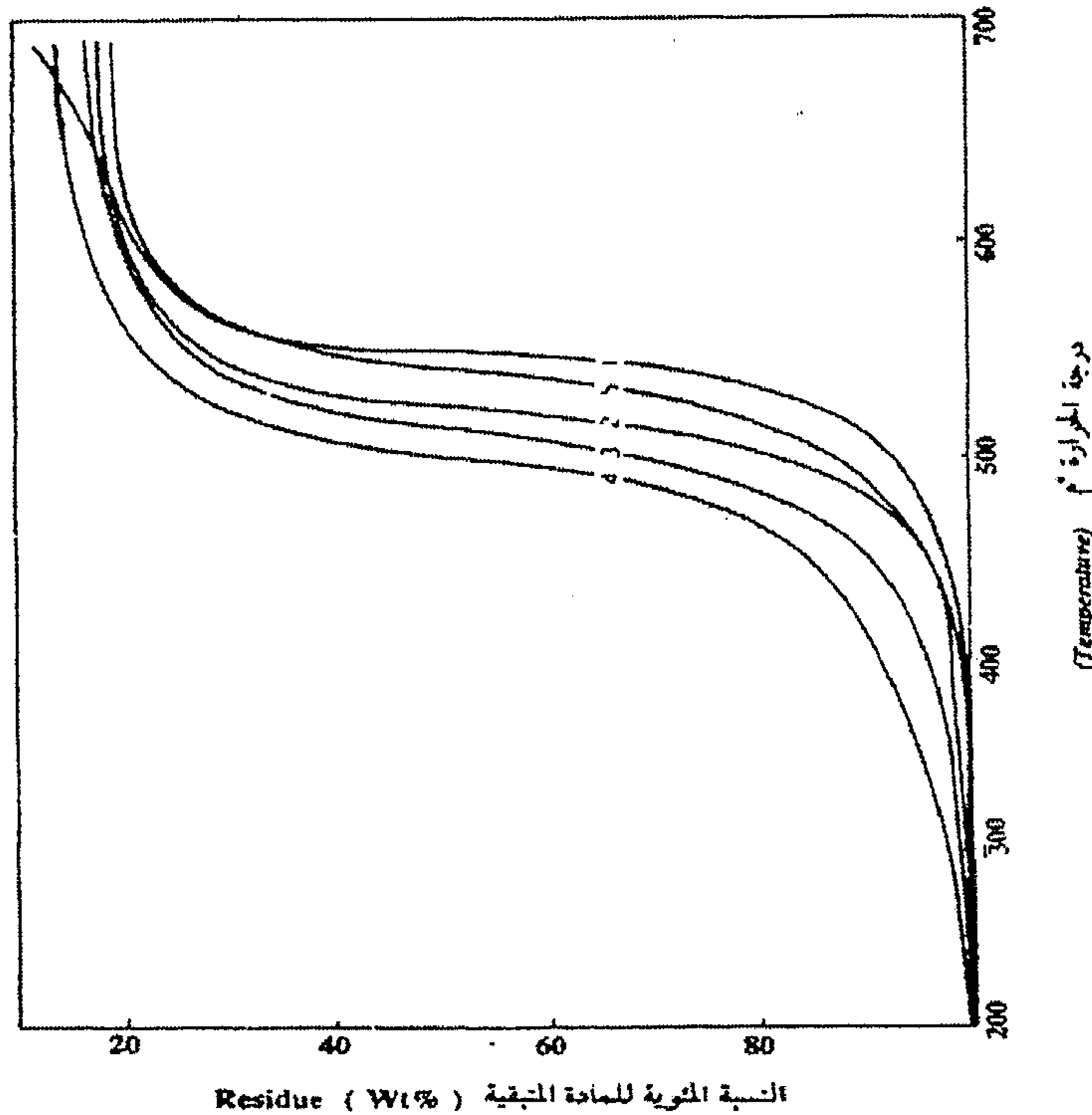
1 - **التحليل الحرارى:** يقصد بالتحليل الحرارى للبوليمر تعيين بعض الثوابت والخواص الحرارية مثل مايلى:درجة الأنصهار البلورية- درجة حرارة الأنتقال الزجاجى – درجة البلورةdegree crystallinity . ويوجد طرق مخصصة لدراسة هذة الخواص منها التحليل الحرارى التفاضلىdifferential thermal analysis DTA، والتحليل الحرارى الكالوريمترى وغيرها من الأجهزة المتطورة. وتعتمد هذة الأجهزة على قياس التغير فى enthalpy أو السعة الحرارية، أو تغير الحرارة النوعية.



شكل رقم (73)نموذج لمنحنى التحليل الحرارى من جهازDAT لبوليمر تير فيثالات الأيثيلين موضحاً فية درجة انتقالة الزجاجى، ودرجة الأنصهار البلورية فى 120م5 و260م5 على التوالى. ووجود درجة الأنصهار فى حوالى 60م5 يعزى إلى وجود بعض الشوائب.

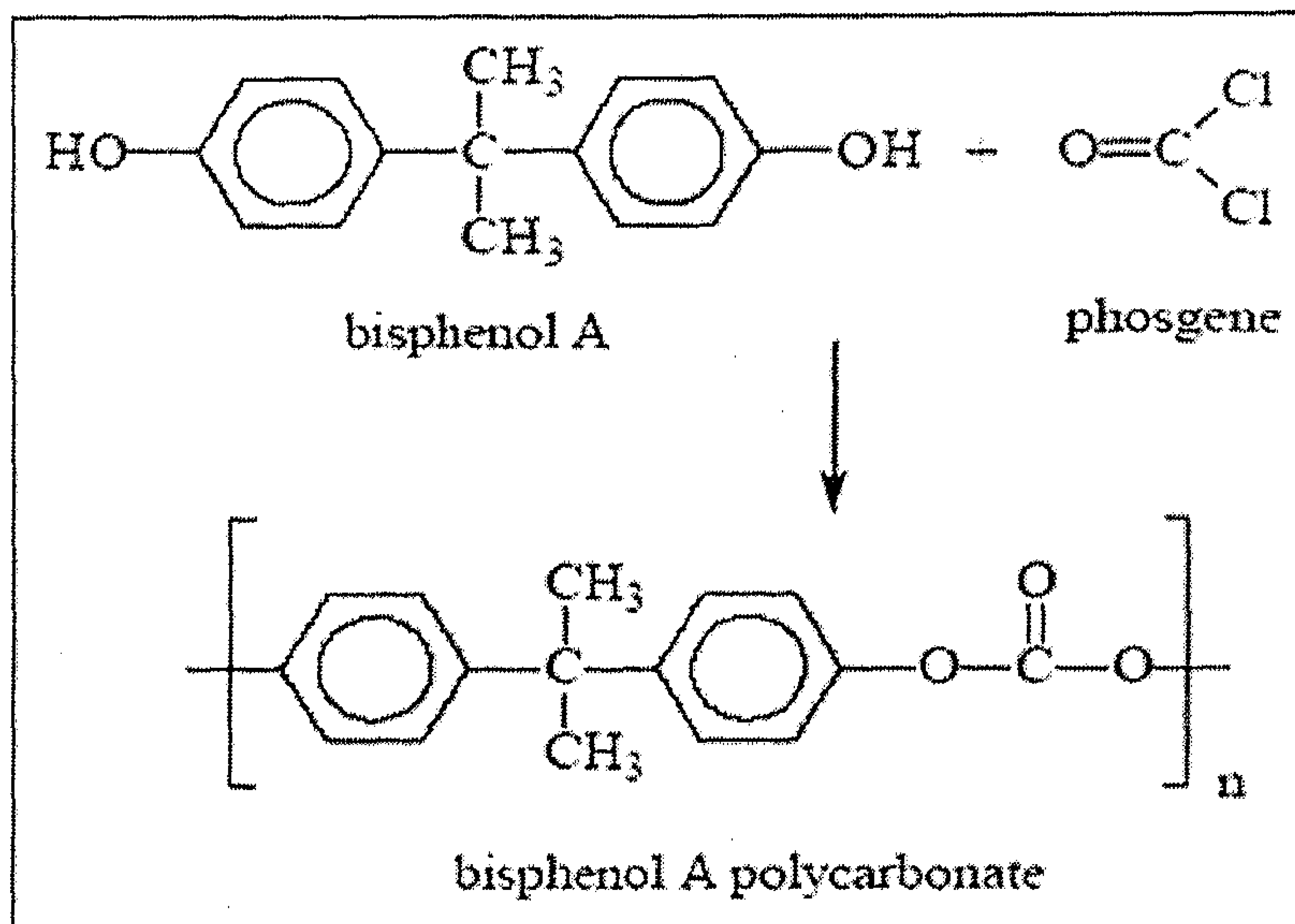
2 - التحليلات الوزنية الحرارية: Thermgravimetric Analysis

يتضمن هذا النوع من التحليل قياس التغير فى وزن البوليمر عند تغير درجة الحرارة أو عند درجة حرارة ثابتة لفترات زمنية مختلفة. ولهذا النوع من التحليل أهمية كبيرة نظراً لأنة يعبر عن الثبات الحرارى للبوليمر، ويحدد كذلك الدرجة الحرارية التى يتفكك عندها. ويستخدم هذا النوع من التحليل بصورة خاصة فى دراسة مدى فعالية بعض المثبتات الحرارية التى تضاف إلى البوليمر لغرض زيادة ثباتة الحرارى. ويوضح الشكل التالى نموذجاً لمنحنى التحليل الوزنى الحرارى لبعض أنواع بوليمر البولى كربونات المختلفة فى الوزن الجزيئى.



شكل رقم (74)

منحنيات التحليل الحرارى الوزنى لبولى كربونات البس فينول-أ المختلفة فى الوزن الجزيئى.



ويمكن عن طريق دراسة الأبخرة الناتجة من التحلل الحرارى بواسطة جهاز كروماتوجرافى الغازات معرفة الأجزاء المتحللة نوعاً وكماً. كما يمكن عن طريق التحليلات الوزنية الحرارية وفى درجات حرارة ثابتة حساب سرعة تحلل البوليمر وإيجاد طاقة التنشيط.

3 - **التحليل الطيفى للبوليمرات:** spectroscopic analysis of polymers

تستخدم الطرق الطيفية بكثرة فى تعيين التركيب الكيميائى للمركبات العضوية والغير عضوية ومنها البوليمرات والكوبوليمرات المختلفة. ويمكن بواسطة الطرق الطيفية:

1 – معرفة العديد من المعلومات الهامة عن طبيعة السلاسل البوليمرية وطبيعة مراحل البدء والتكاثر والأنتهاء.

2 –معرفة درجة التفرع فى السلاسل الجزيئية.

3 –معرفة طبيعة التركيب الفراغي للسلاسل البوليمرية.

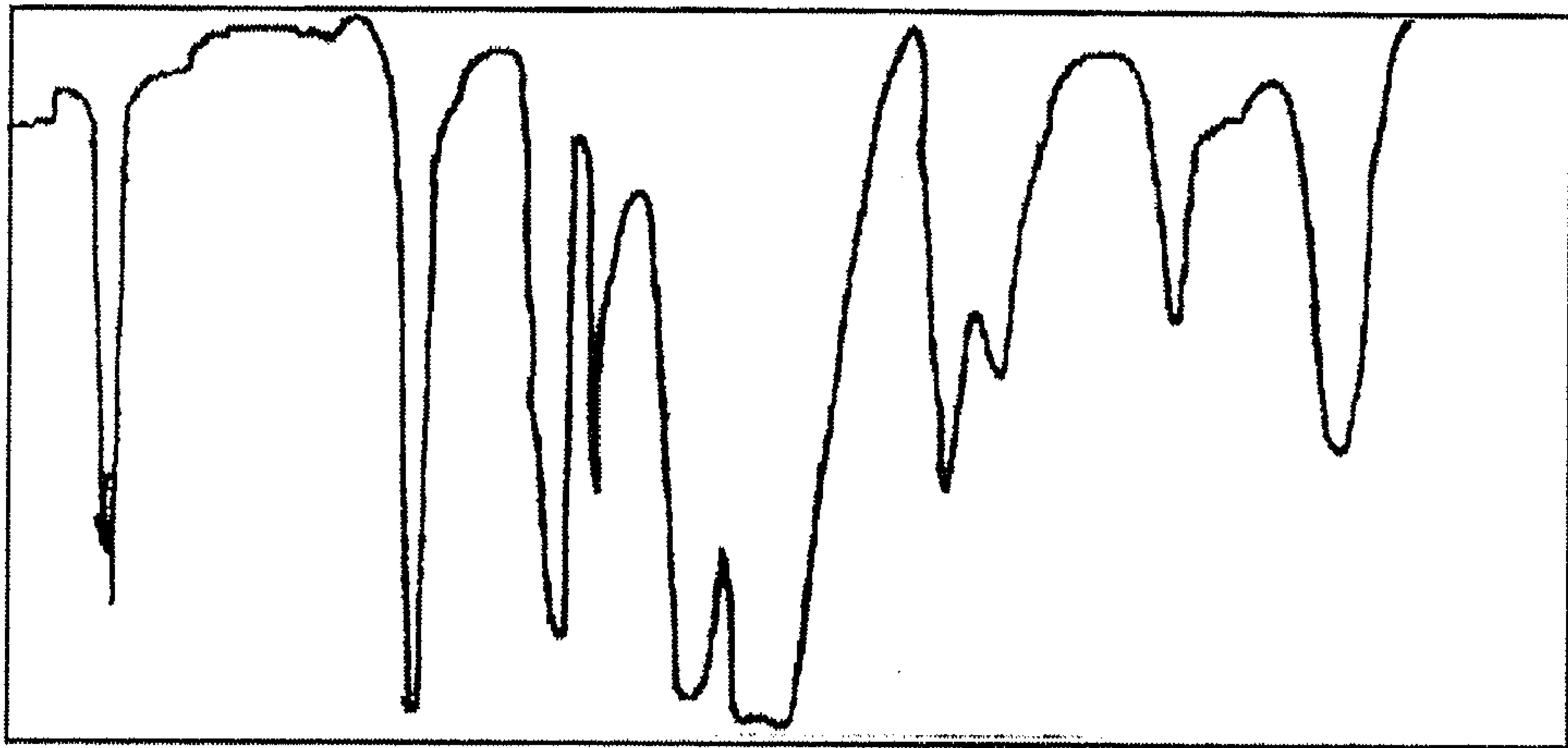
4 – تمييز الأيزوميرات التركيبية والفراغية للبوليمر عن بعضها.

5 – يمكن معرفة المجموعات النهائية للسلاسل البوليمرية.

وقد استخدمت بعض الطرق الطيفية الحديثة فى دراسة البلورة فى البوليمرات، واستعملت طرق أخرى فى دراسة الحركة الجزيئية لسلاسل البوليمرات.

4 - **التحليل بواسطة أطياف الأشعة تحت الحمراء:**

تستخدم أطياف الأشعة تحت الحمراء فى دراسة تراكيب البوليمرات والكوبوليمرات ودراسة نسبة الأنتظام الفراغى التكتيكية، ويوضح الشكل التالى أختلاف طيف الأشعة تحت الحمراء لبولى ميثيل ميثا أكريلات مع اختلاف تكتيكية البوليمر.



شكل رقم (75) طيف الأشعة تحت الحمراء لبولى ميثيل ميثا أكريلات.

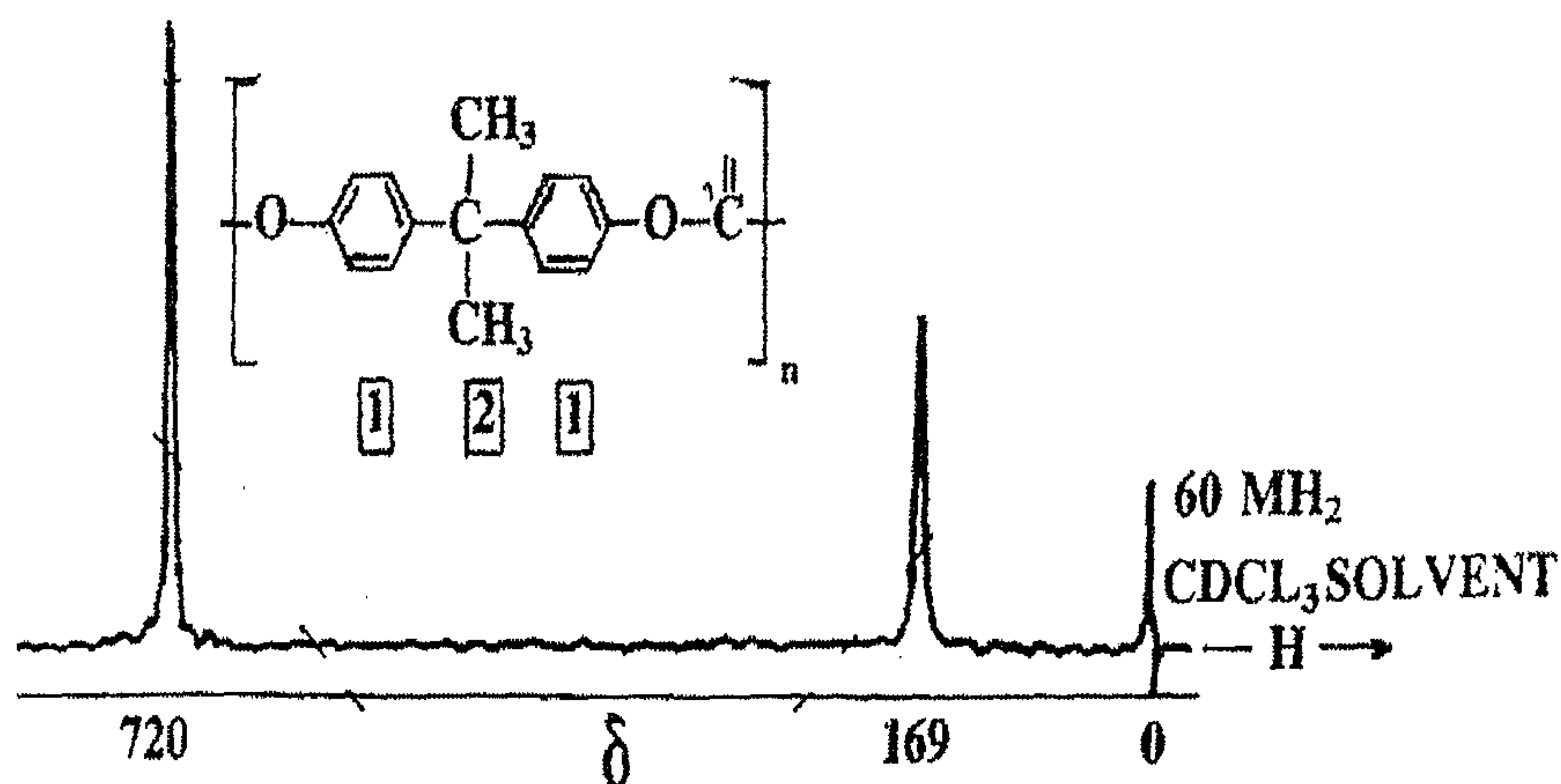
5 - **الأطياف فوق البنفسجية:** تختلف أطياف الأشعة فوق النفسجية عن أطياف الأشعة تحت الحمراء من حيث أن حزم الأمتصاص للأشعة فوق البنفسجية تكون واسعة وعريضة، الأمر الذى يسبب أحياناً تداخل أمتصاصات المجموعات وأنطباقها على بعضها، وهذا يحد من الأستفادة من أطياف فوق البنفسجية لأغراض التحليل ومع ذلك فلها بعض الأستخدامات التحليلية وخاصة مايلى:

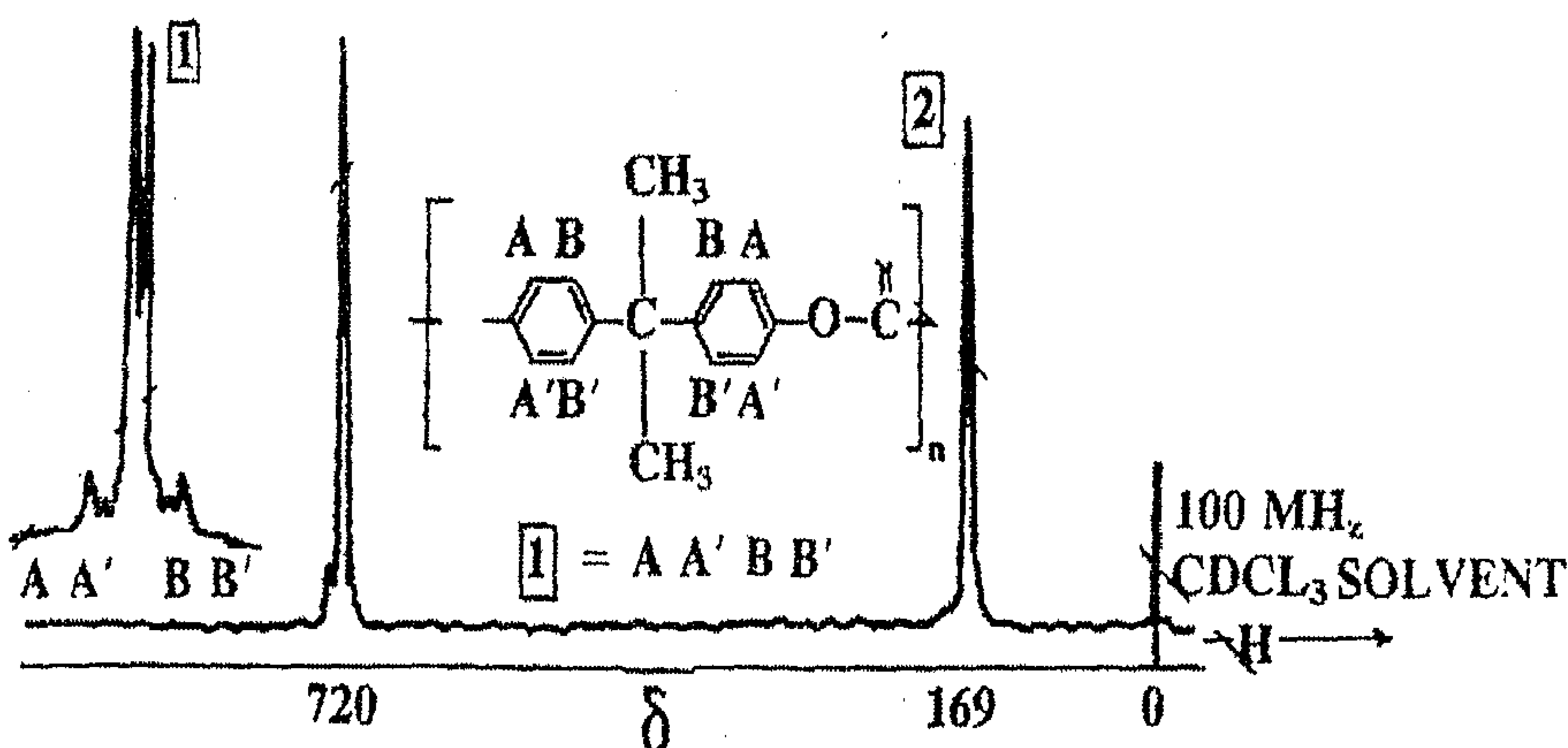
1 – تشخيص وتحليل بقايا المونوميرات فى البوليمر.

2 – لتعيين نسبة مضادات الأكسدة المضافة إلى البوليمر.

3 – لتعيين المواد الصبغية والملونة أو غيرها من المواد المضافة إلى البوليمر.

6 - **أطياف الرنين النووى المغناطيسى:** إن التحليل الطيفى بواسطة جهاز طيف الرنين المغناطيسى(NMR) من أهم الطرق الطيفية الفعالة اليوم فى تحليل وتشخيص البوليمرات، حيث يستخدم فى تعيين تراكيب البوليمرات، وفى الحصول على الكثير من المعلومات الفراغية للبوليمر، وفى تعيين نسبة البلورة، والحصول على بعض المعلومات عن طبيعة الحركة الجزيئية للسلاسل البوليمرية فى الحالة الصلبة، وفى التحليل الكمى للمركبات.





شكل رقم (76)

طيف الرنين النووى المغناطيسى للبولى كربونات باستخدام الكلوروفورم كمذيب.

الفصل الخامس عشر

اختبارات تمييز البوليمرات

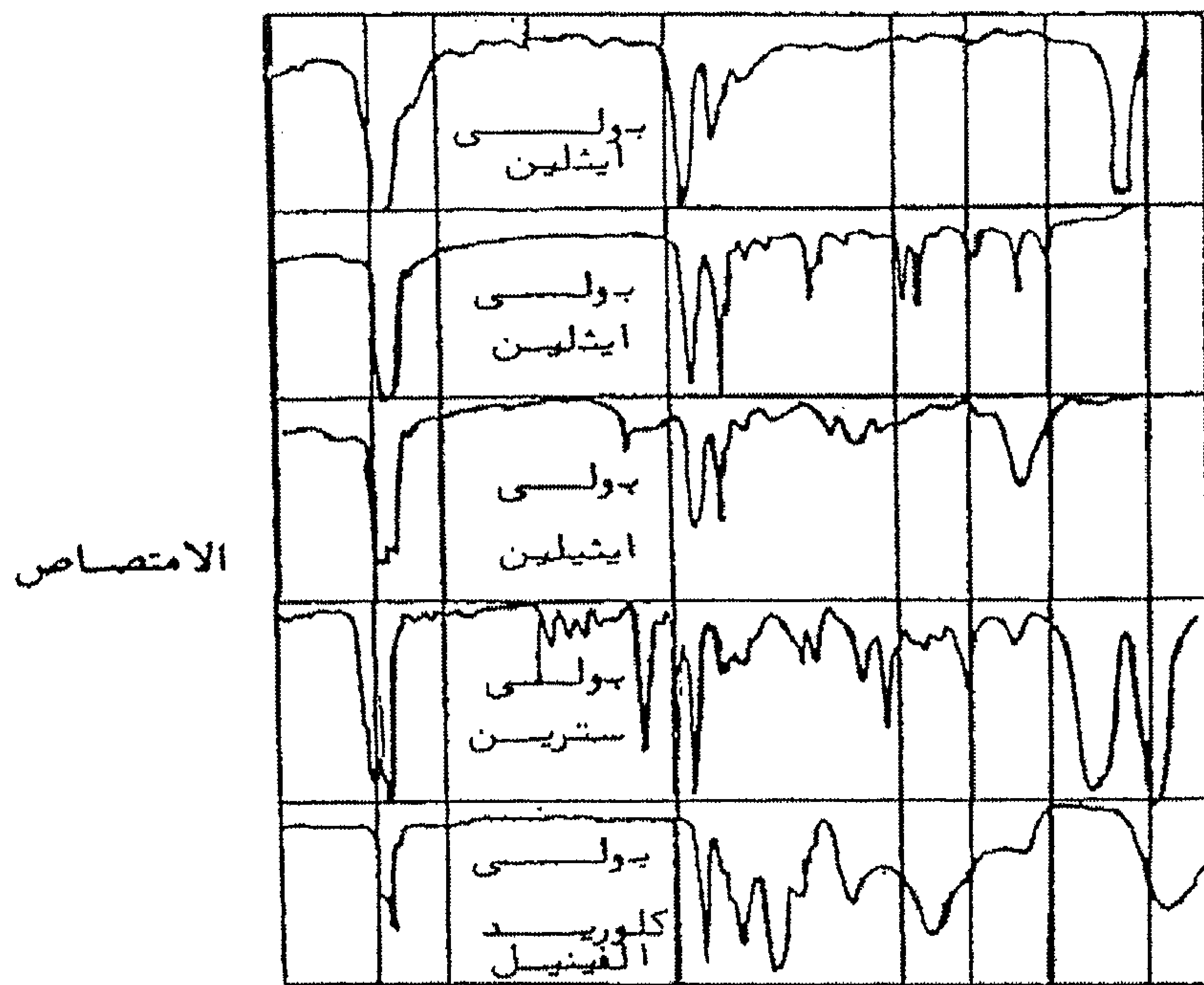
يوجد العديد من الطرق المستخدمة للتعرف على البوليمرات ومن أهمها مايلى:

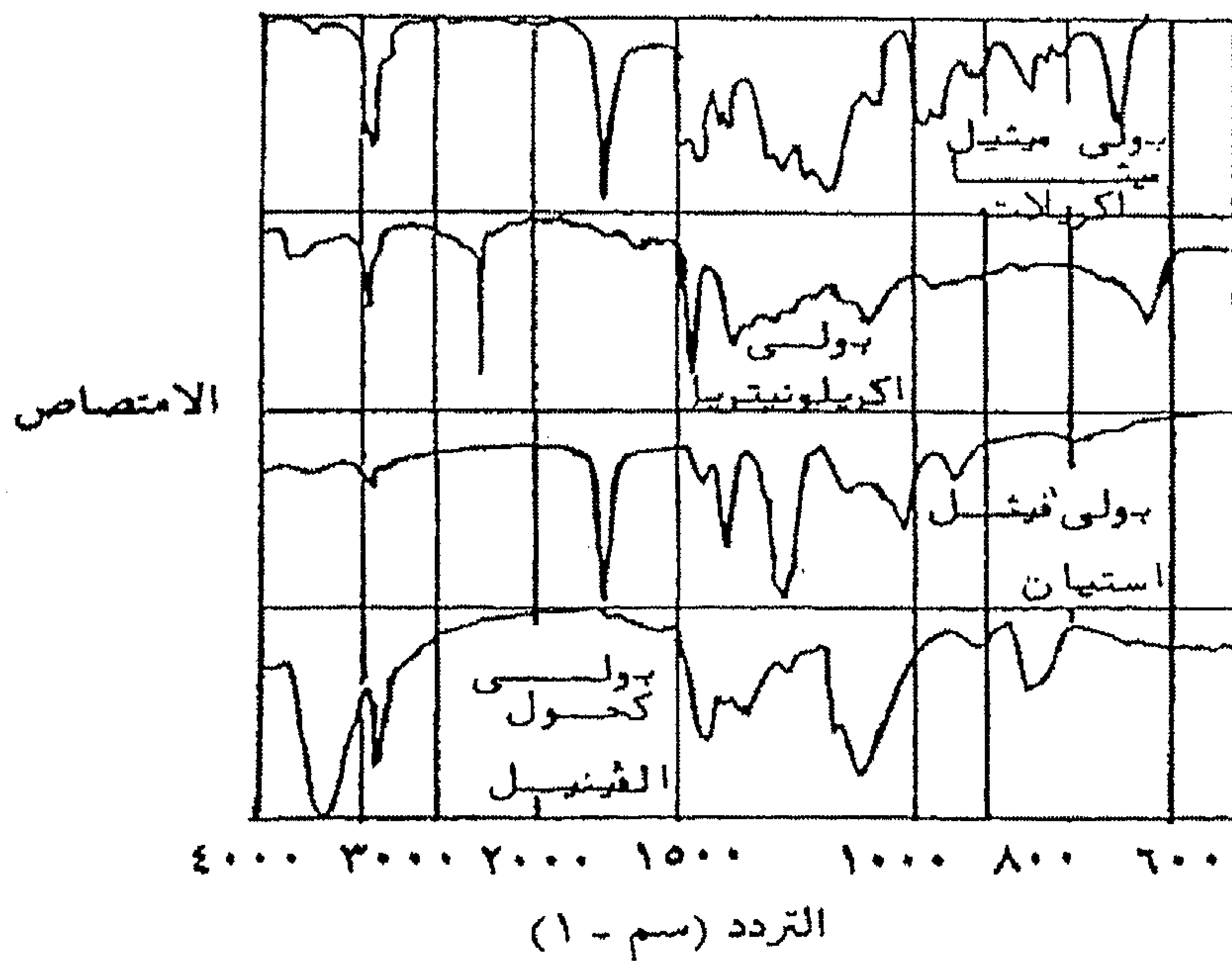
أولاً: الطرق الطيفية للتعرف على البوليمرات وتمييزها:

1 - طيف الأشعة تحت الحمراء: تستخدم طرق التحليل بالأشعة تحت الحمراء لفحص المواد الصلبة والمواد السائلة والمواد الغازية. ويوجد لذلك أوعية (خلايا) للتحليل تناسب كل شكل من أشكال المادة، وهى ملحقة بالأجهزة الخاصة بفحص طيف الأشعة تحت الحمراء. ونظراً لأن البوليمرات تمتص كثيراً فى منطقة الأشعة تحت الحمراء، لذلك يلزم عمل عينة قياس فى صورة فيلم رقيق جداً من البوليمر، حتى يمكن الحصول على كمية امتصاص قليلة نسبياً تظهر فى المدى المقروء لخريطة طيف الأمتصاص. ويمكن كذلك تحضير عينة القياس بأخذ قطرة من محلول مخفف من البوليمر فى مذيب مناسب، أو بضغط قرص بجزء من البوليمر مع بروميد البوتاسيوم (KBr) .

الكشف عن المجموعات الكيميائية المميزة فى تركيب البوليمرات:

يوضح الشكل التالى أماكن التردد الذى تمتص عندها الوصلات الكيميائية، والمجموعات المألوفة فى منحنيات الأمتصاص لبعض البوليمرات الصناعية المألوفة فى مجال طيف الأشعة تحت الحمراءabsorption spectra





شكل رقم (77) منحنيات أمتصاص أشعة(IR) لبعض البوليمرات المألوفة.

تأثير تبلور البوليمرات على طيف الأمتصاص للأشعة تحت الحمراء:

يمكن أن يختلف طيف الأمتصاص للأشعة تحت الحمراء للبوليمر الواحد، فى الأماكن المتبلورة عنة فى الأماكن غير المتبلورة، ويرجع ذلك لسببين هما:

أ- وجود الترابط البينى بين جزيئات البوليمر فى المناطق المتبلورة، يمكن أن يؤدى إلى إنقسام قمم الأمتصاص أو تضييقها.

ب- قد توجد تشكيلات لجزيئات البوليمر فى المناطق غير المتبلورة ولاتوجد فى الأماكن المتبلورة.

ومثال ذلك: إذا أخذنا فى الأعتبار أن الوصلة (CH_2-O--O-CH_2-) فى بوليمر البولى إيثيلين تير فيثالات(البولى أستر)، والتى يتكرر وجودها فى كل وحدة تركيبية متكررة، تكون دائماً فى الأماكن المتبلورة فى الوضع الفراغى المنتظمTrans ولكنها توجد فى الوضع الفراغى غير المنتظم وهو وضع الجوش(gaushe) فى مصهور البوليمر غير المتبلور، ولذلك فهناك أمتصاصات خاصة لكل وضع أمكن تمييزها فى طيف البولى استر فى حالة البوليمر المتبلور، وفى حالة البوليمر المصهور غير المتبلور.

2 - طيف الرنين النووى المغناطيسى:

Nuclear Magnetic Resonance Spectroscope(NMR)

أستخدمت طريقة طيف الرنين النووى المغناطيسى(NMR) فى تحليل حالات البوليمرات حيث تعطى قياساً لأنواع التشكلات المختلفة التى يمكن أن تتخذها سلسلة البوليمر فى الفراغchain configurations . وكذلك يمكن أن تعطى صورة عن التركيب الدقيق داخل جزيئات البوليمر. والتقنية الخاصة باستخدام (NMR) تعتمد على خاصية دوران نواة الهيدروجين(البروتون) حول نفسها، وعندما تتعرض المركبات التى تحتوى على هذا البروتون إلى مجال مغناطيسى قوى فإن هذا المجال المغناطيسى القوى يعمل على فصل طاقة النواة إلى مستويين: أحدهما يمثل طاقة الدوران فى اتجاة المجال، والأخر يمثل طاقة الدوران فى الأتجاة المضاد، وينتج عن الأنتقال بين المستويين

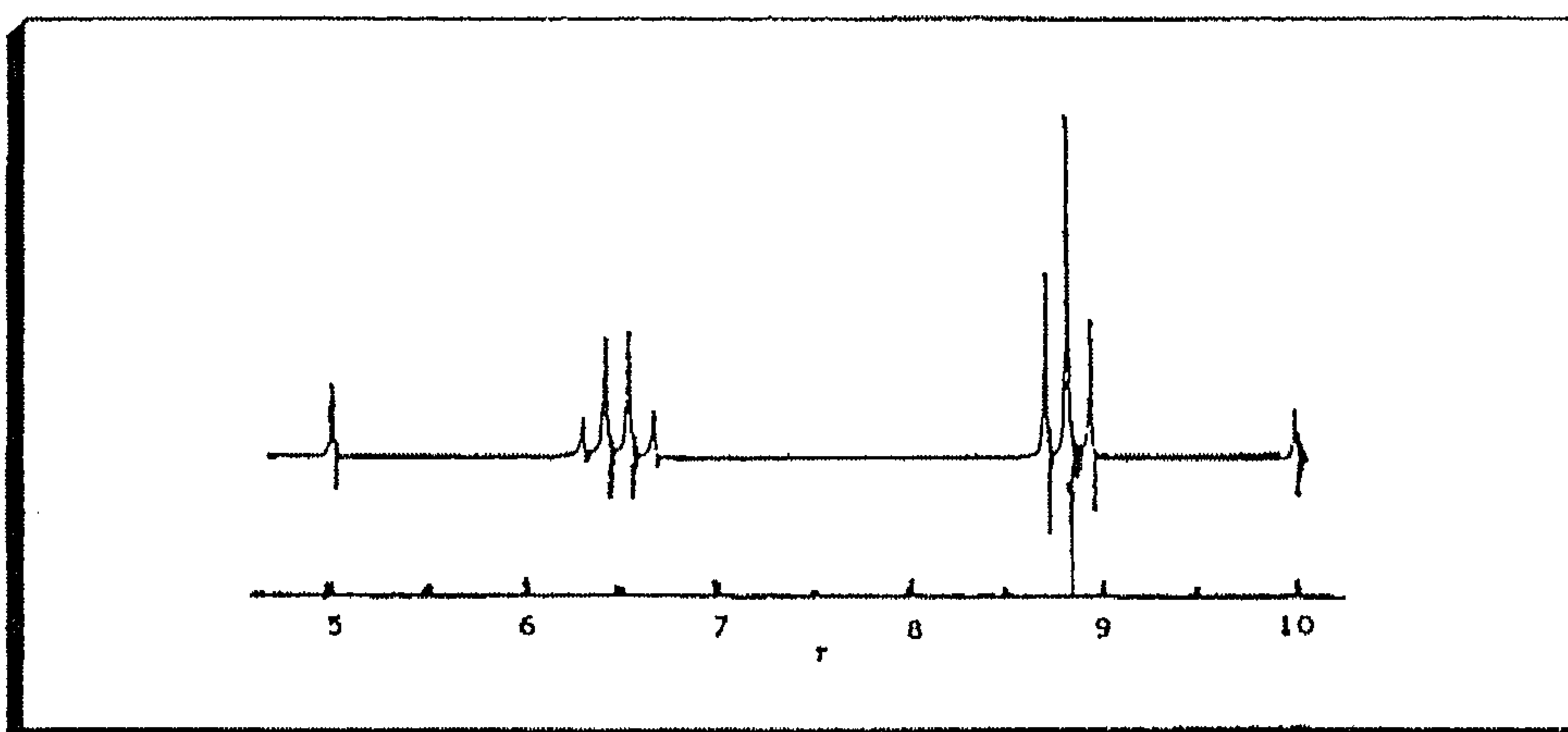
إما طاقة أمتصاص أو إخراج طاقة. وبالأضافة إلى نواة الهيدروجين فإن أى نواة أخرى يكون كل من عددها الذرى وعدد الكتلة لها عدداً غير صحيح يمكن أن تعطى نفس التأثير. والقيم التى نحصل عليها من دراسات (NMR) تنتج من تأثر خط رنين الأنتقال للبروتون عند حدوث حركة للجزىء.

وتتأثر أماكن ظهور خطوط الرنين هذة بالمجالات المغناطيسية الصغيرة التى تنتج من المجموعات الذرية المجاورة للبروتون فى المركب تحت الفحص. وقد اتفق على استخدام وحدة قياس تمثل الصفر أو نقطة المرجع يمكن القياس منها، وهى عبارة عن طيف مادة مرجع يمكن قياسة وهى مركب(تترا ميثيل سيلان)، وعلى أساس أن وحدة القياس المستخدمة هى جزء واحد فى المليون بالنسبة للتغير من قوة المجال المغناطيسى.

مقياس الأزاحة الرنينية للبروتون: يوجد مقياسان لقياس الأزاحات الرنينية للبروتون والتى تسمى بالأنتقال الكيميائى وهما:

أ- مقياس دلتا δ ويظهر طيف مركب تتراميثيل سيلان عند نقطة (صفر) لهذا المقياس.

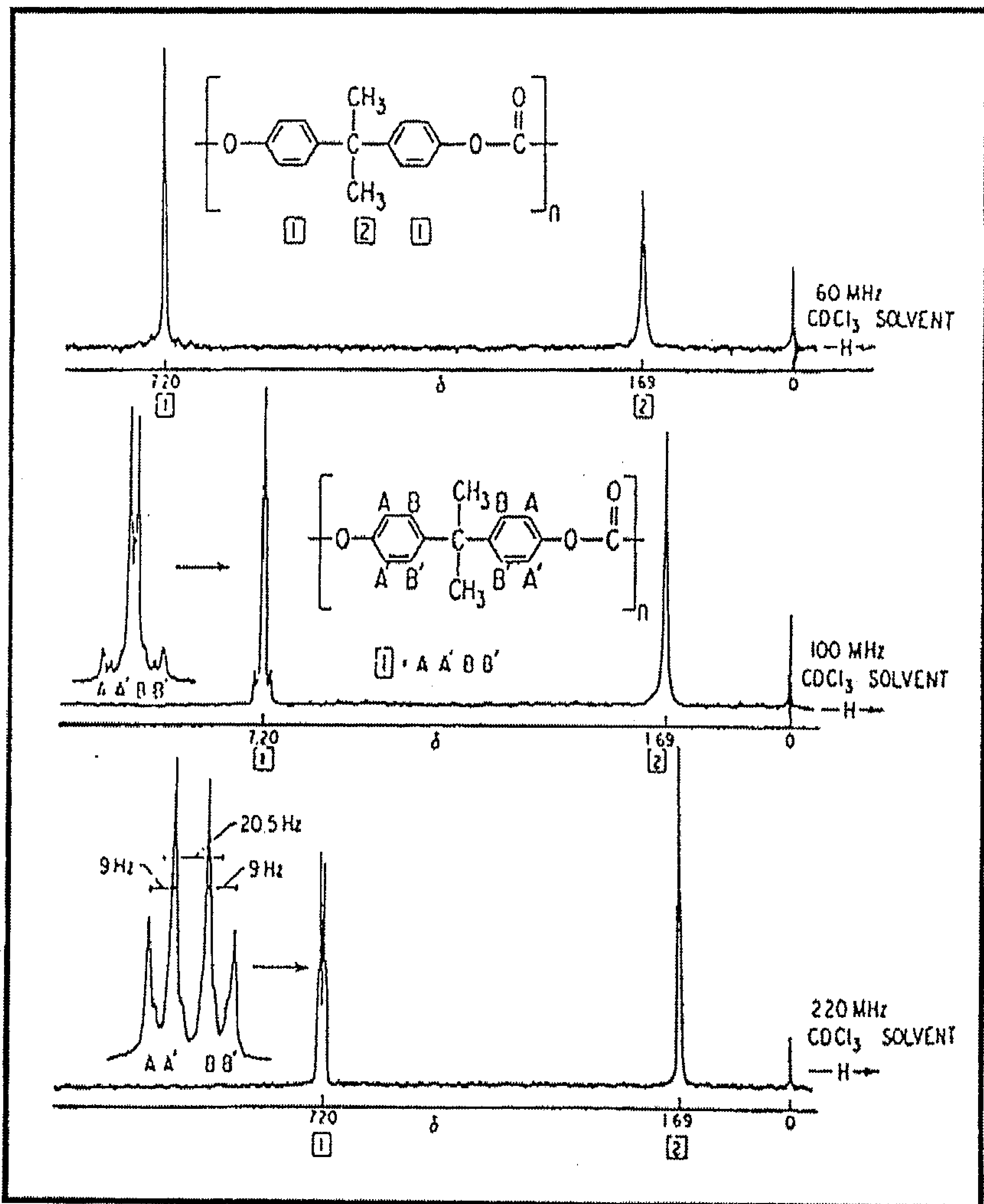
ب- مقياس تاو τ ويظهر طيف مركب تتراميثيل سيلان عند نقطة(10) لهذا المقياس ولذلك فإن العلاقة هى: $\delta = 10 - \tau$



شكل رقم (78) طيف (NMR) لمركب فورمات الأيثيل.

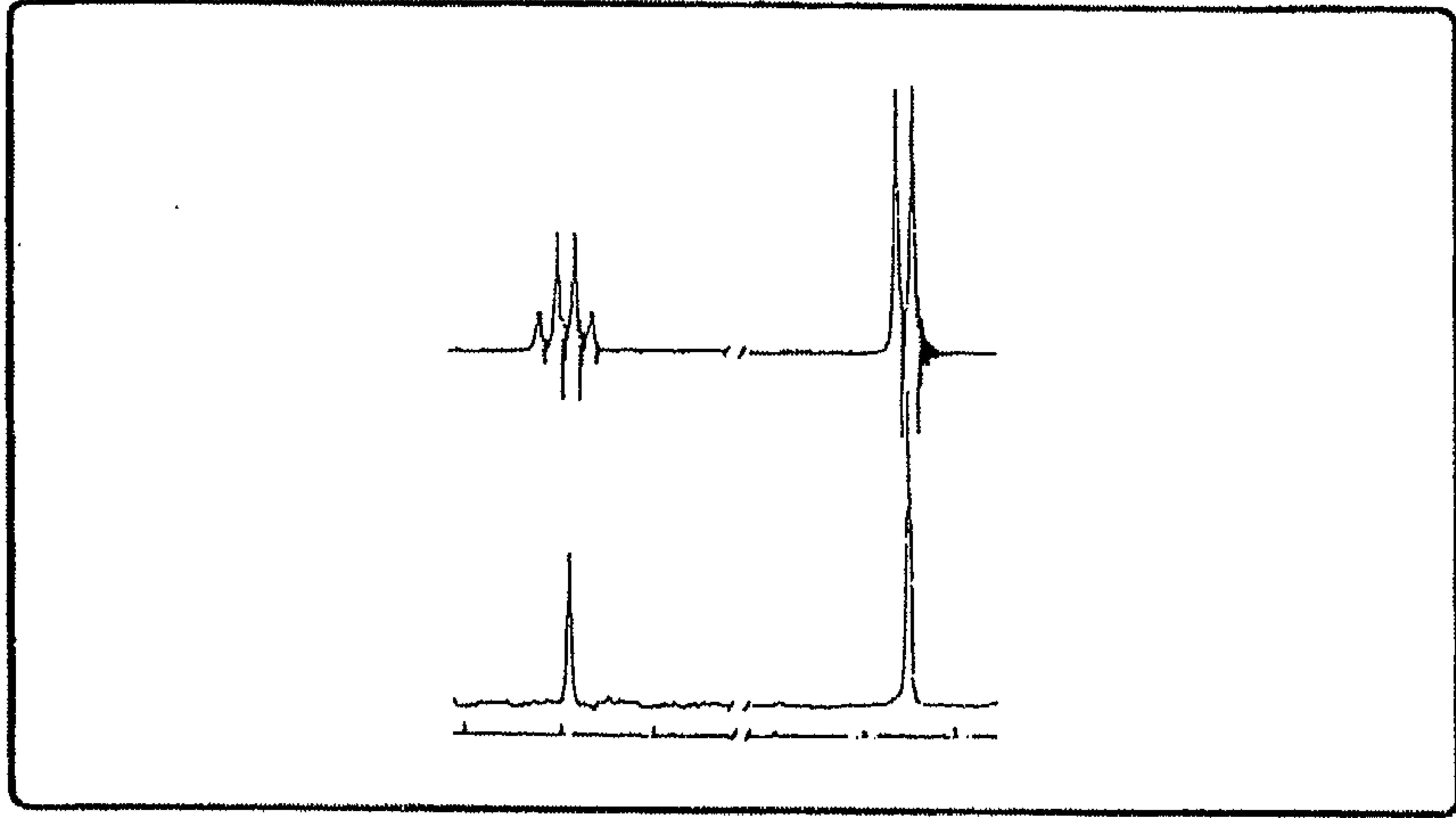
وفى حالة البوليمرات يمكن ان أن يكون طيف(NMR) معقداً للغاية ويصعب تفسيرة ولذلك تستخدم الطريقتان التاليتان لتسهيل القياس فى حالة البوليمرات:

الطريقة الأولى: يستخدم فيها مجال مغناطيسى قوى جداً يتراوح مابين(22000 - 60000جوش) بالمقارنة بقوى مدى 10000جوش للمجالات المستخدمة سابقاً.



شكل رقم (79) طيف (NMR) لبوليمر البولى كربونات.

الطريقة الثانية: تعتمد على الرنين المزدوج، وفى هذة الحالة يستخدم مجال ثان يتردد بطول موجات الراديو، والذى يساعد بدورة على إزالة التداخل بين خطوط الأطياف المتعددة ويحولها إلى خطوط بسيطة مثل الشكل التالى.



شكل رقم (80) الرنين المزدوج.

طيف رنين الالكترون المغناطيسى:

Electron paramagnetic resonance spectroscopy(EPR)

يستخدم هذا النوع من التحليل للكشف عن الشقوق الحرة free radicalsالتى تتميز بلحظتها المغناطيسية التى تنتج من الألكترون الوحيد الذى تحملة. وبقياس الخواص المغناطيسية للمواد التى تحتوى على الألكترون الحر تعطى قياساً لتركيز هذة الشقوق الحرة فى المركب الذى يجرى فحصة، إلا أن إستخدام هذة الطريقة محدود للغاية لأن استخدامها يحتاج إلى كثير من التفسيرات النظرية قبل فهم النتائج تماماً.

ثانياً: التحليل بأشعة إكس (X):

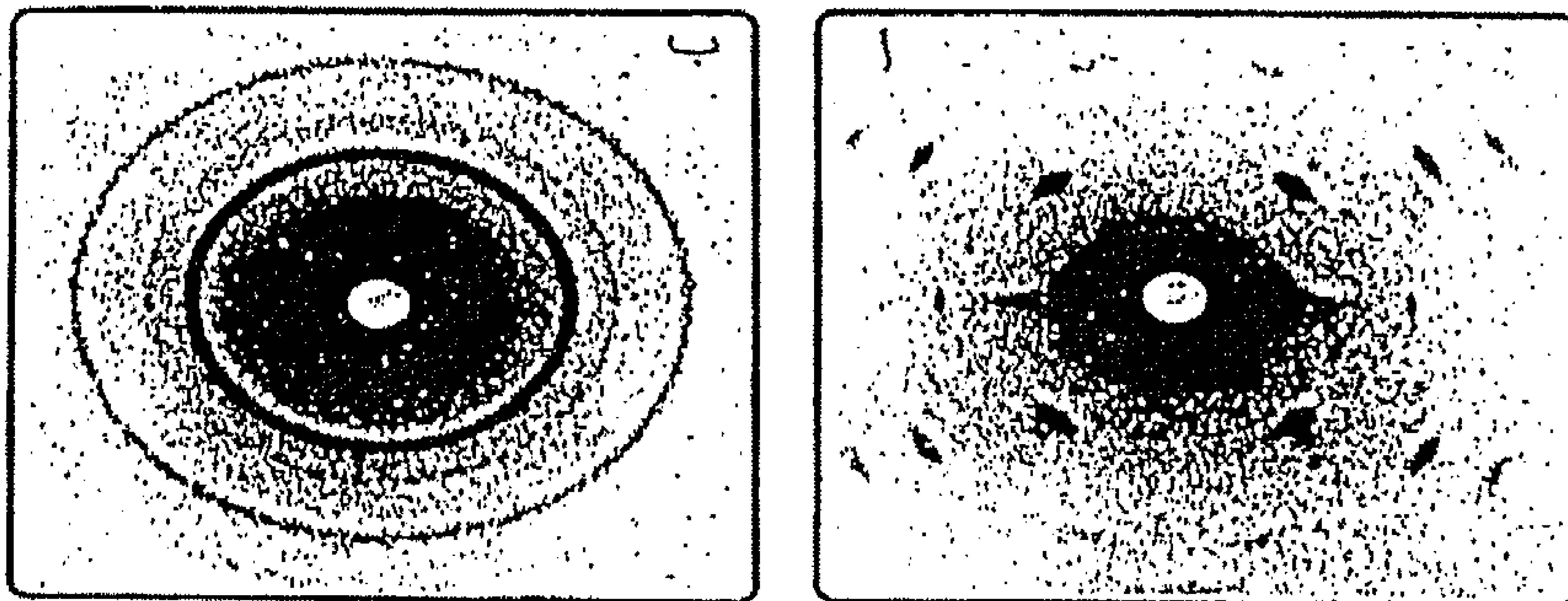
تعتبر من الطرق الهامة جداً لفحص التشكيلات المنتظمة من الذرات والجزيئات، من خلال تداخل أشعة إكس الكهرومغناطيسية مع هذة التشكلات، لتعطى تأثيرات انعكاسية للتركيبات الداخلية التى يكون ابعادها فى حدود طول موجة أشعة إكس. إذا كان التركيب



الداخلى يتكون من تجمعات منتظمة كما فى البلورات ، فإن انعكاسات التداخل تظهر بصورة حادة ، بمعنى أن الأشعة لاتتشتت أو تنكسر إلا فى حدود قياس محددة ، وبمعلومية هذة الحدود يمكن تكوين صورة عن هندسة الجسيمات التى تشتت الأشعة ، وبالتالى تركيب العينة المعرضة للتحليل بالأشعة ، ونظراً لأن طول موجة اشعة إكس تساوى طول الرابطة بين الذرات فى البلورات ، لذلك يستخدم التحليل بأشعة إكس لفحص التركيب المتبلور للبوليمرات .

الطريقة المعملية: تنتج اشعة(X) من انعكاس شعاع من الألكترونات مشحونة بفولت عال عندما يسقط على سطح معدنى فى أنبوبة مفرغة ، حيث يمر من خلال نافذة مصنوعة من الميكا او البريليوم . ويعتمد طول موجة اشعة إكس الناتجة على نوع السطح المعدنى ، ومقدار الفولت الذى تشحن بة الألكترونات . وتوضع العينة المطلوب فحصها فى صورة بلورة واحدة أمام الأشعة وتدار على جميع محاور الحركة .

استخدام اشعة إكس لفحص البوليمرات: تحضر عينة البوليمر فى صورة فتيلة صغيرة ، بدلاً من فحص بلورة واحدة لصعوبة تحضير وعمل هذة البلورات الكبيرة الحجم . وتنتظم فى فتيلة البوليمر الأماكن المتبلورة على اتجاة المحور الطولى للفتيلة ، حيث يأخذ شكل التشتت لاشعة إكس أقصاة على شكل حلقات متعامدة على المحور الطولى للفتيلة وتسمى بالخطوط الطبقيةLayer lines . وفى حالة البوليمرات غير المتبلورة أو الغير منتظمةunoriented نرى صورة التشتت لأشعة إكس بعد مرورها فى عينة البوليمر على شكل حلقات كاملة الأستدارة حول مركز الشعاع . وتشبة فى ذلك صورة الأشعة المشتتة من مساحيق المركبات ذات الوزن الجزيئى الصغير ، ويظهر ذلك فى شكل (81 – ب) .

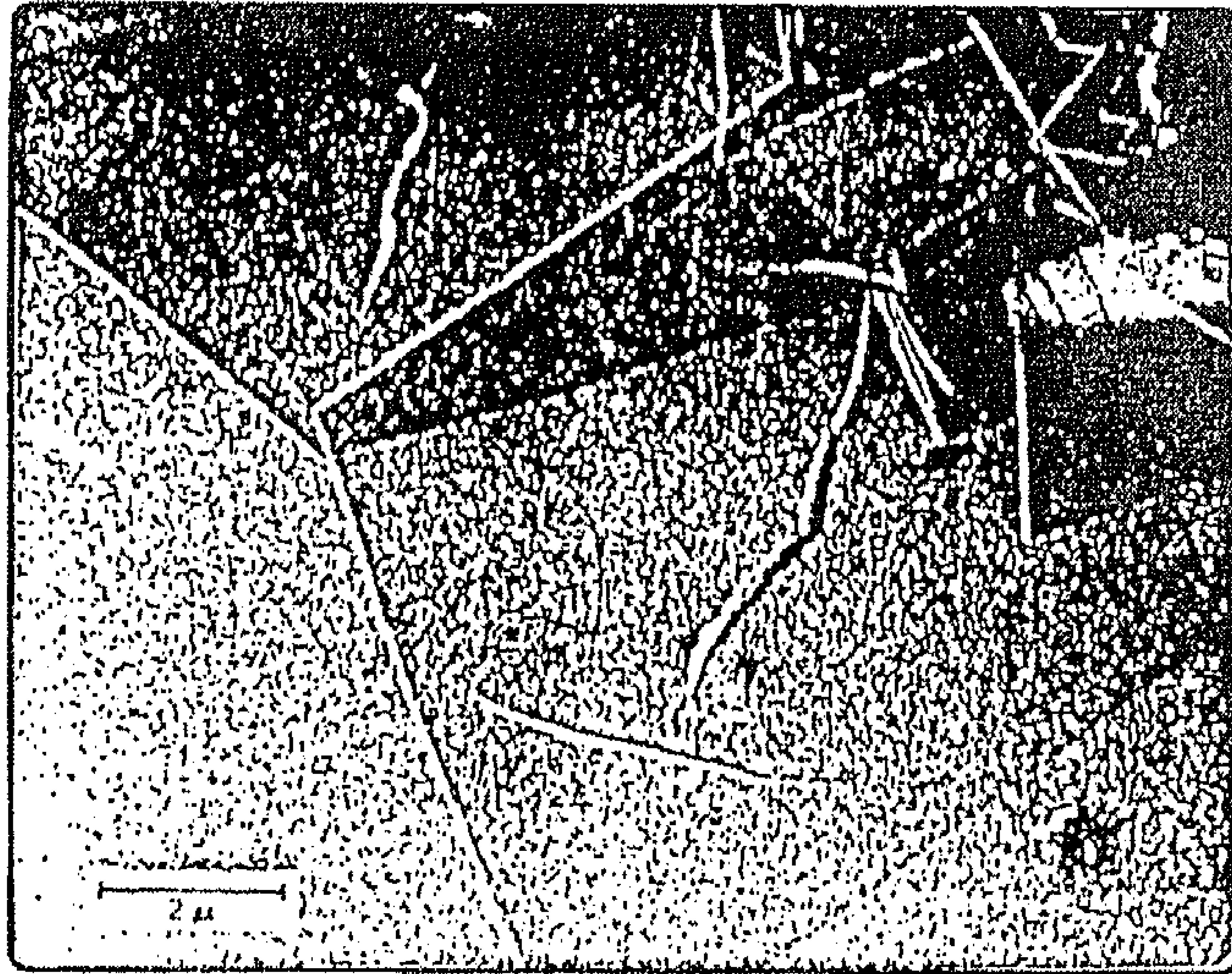


شكل رقم (81) صورة اشعة (X) لبوليمر متبلور(ا) وأخر غير متبلور(ب).

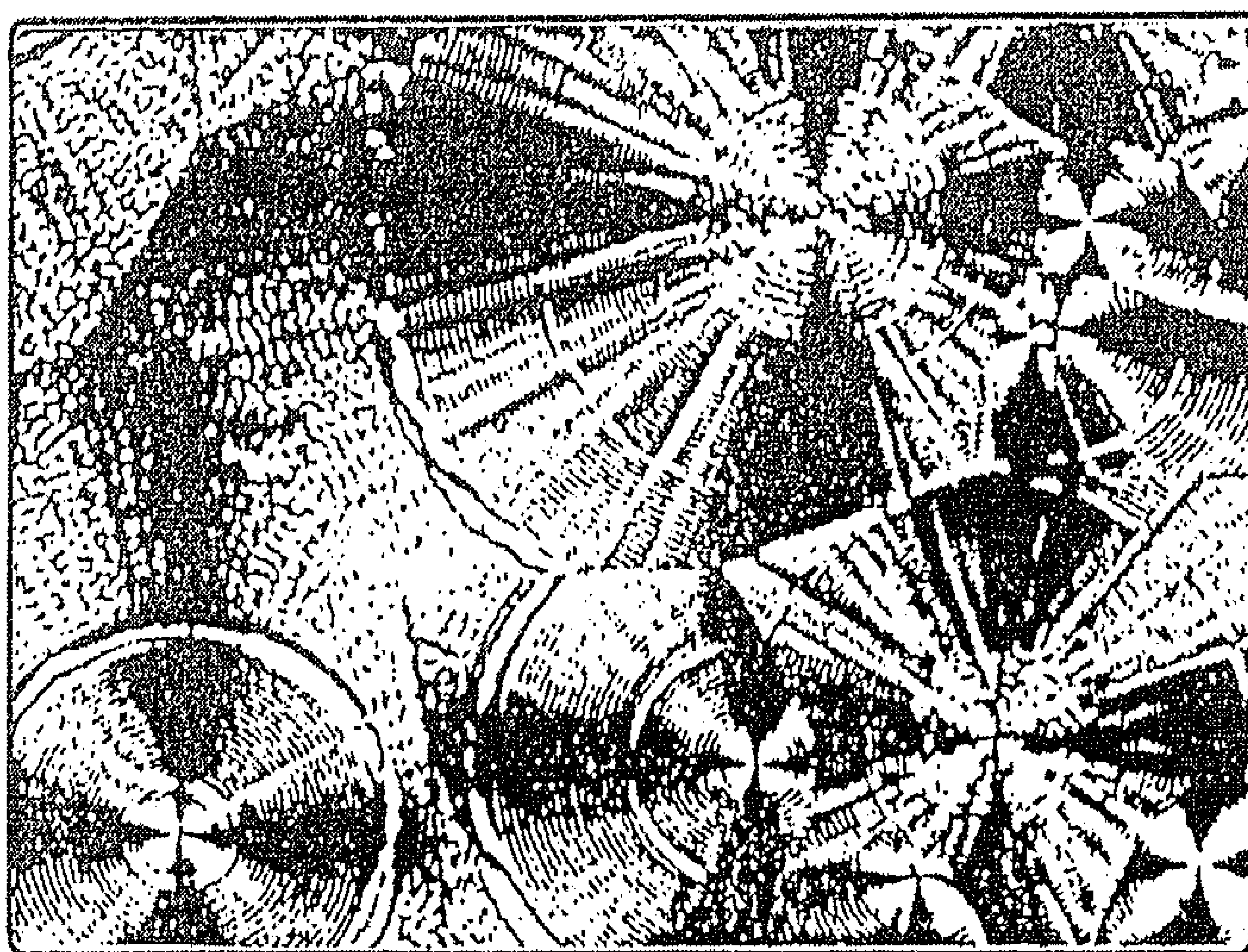
أما فى حالة البوليمر المتبلور فإن صورة تشتت الأشعة تظهر على شكل بقع أونقاط او أقواس صغيرة شكل (81 – أ). ويمكن بقياس توزيع هذة الأقواس الصغيرة حساب درجة التبلور فى البوليمرات، بعد الحصول على معلومات أخرى مثل طول الروابط وقيمة الزاوية بين الروابط وترتيب الذرات على طول جزىء البوليمر والذى يمكن معرفتة من التركيب الكيميائى للبوليمر.

ثالثاً: استخدام الميكروسكوب(المجهر) فى تحليل البوليمرات:

يمكن استخدام العديد من أنواع الميكروسكوبات فى عمليات فحص البوليمرات مثل الميكروسكوب الضوئى، وميكروسكوب الضوء المنعكس والذى يستخدم فى حالة فحص الشكل الخارجى للبوليمرات الصلبة الغير شفافة. كما يمكن أستخدام ميكروسكوب الضوء المنقول، وهو يصلح لفحص أفلام البوليمرات الرقيقة، كما يستخدم ميكروسكوب الضوء المتداخل لقياس السمك حتى مدى انجسترومات قليلة. ولفحص بلورة منفرد للبوليمر مثل بلورة البولى إيثيلين. أما الميكروسكوب الألكترونى فهو من أقوى الأجهزة الميكروسكوبية لدراسة تركيب البوليمرات المتبلورة حيث يمكن مشاهدة البلورة الواحدة من البوليمر.



شكل رقم (82) صورة بلورة منفردة من البولى إيثيلين كما تشاهد بالميكرسكوب الألكترونى.



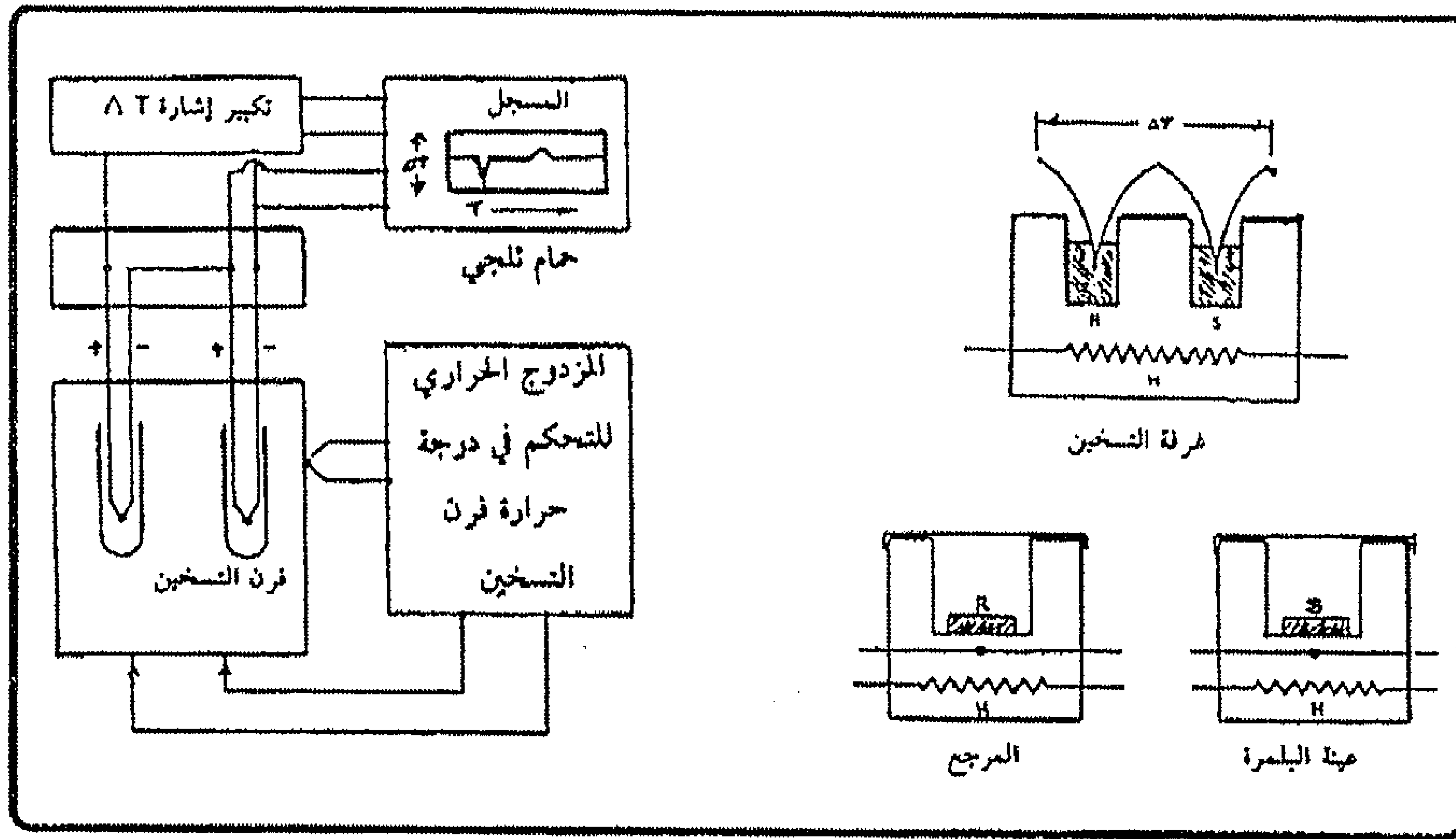
شكل رقم (83) صورة مقطعية توضح شكل البلورات الكروية.

رابعاً: التحليل الحرارى: بدأت طرق التحليل الحرارى فى عام 1962م ويتضمن الطرق الأتية: طرق الفحص التفاضلى الكالوريمترى- طرق التحليل الحرارى التفاضلى - التحليل الحرارى الوزنى - التحليل الحرارى الميكانيكى.

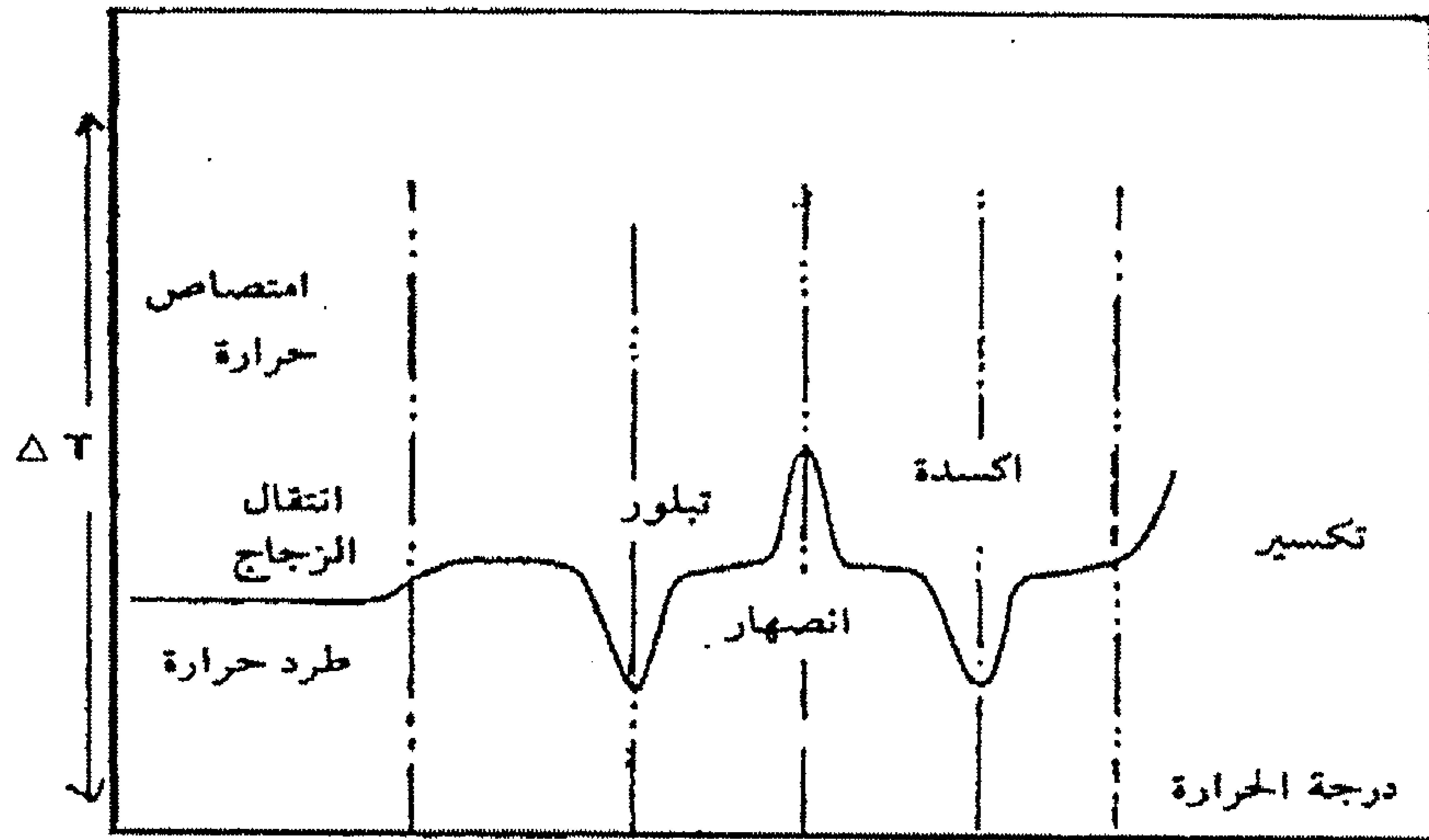
1 - **طريقة التحليل الحرارى الكالوريمترى:**

(DSC Differential Scanning Calorimeter)

توضع قطعة صغيرة من العينة فى بوتقة مغلقة مصنوعة من الألومنيوم وتثبت فى وحدة التسخين بالجهاز، وفى مكان مجاور لها على وحدة التسخين توضع بوتقة مماثلة فارغة وتعمل كمادة المرجع، وبعدها يبدأ تسخين كل من العينة والمرجع بمعدل تسخين منتظم فى مدى الحرارة المطلوبة، ويوجد بالجهاز دائرة خاصة لقياس الفرق بين درجة حرارة العينة، ودرجة حرارة مادة المرجع لمد أيهما بالطاقة حتى تظل للعينة ولمادة المرجع نفس درجة الحرارة، ونتيجة لذلك ترسل إشارة تتناسب مع الطاقة المعطاة وتعبر عن الفرق بين حرارة العينة وحرارة مادة المرجع والتى تسجل على محور المنحنى الصادى الذى نحصل علية من الجهاز كما فى الشكل التالى.



شكل رقم (84) جهاز التحليل الحرارى DTA وDSC



شكل رقم (85)منحنى التحليل الحرارى من DSC

ويظهر هذا الفرق فى الشكل السابق فى صورة:

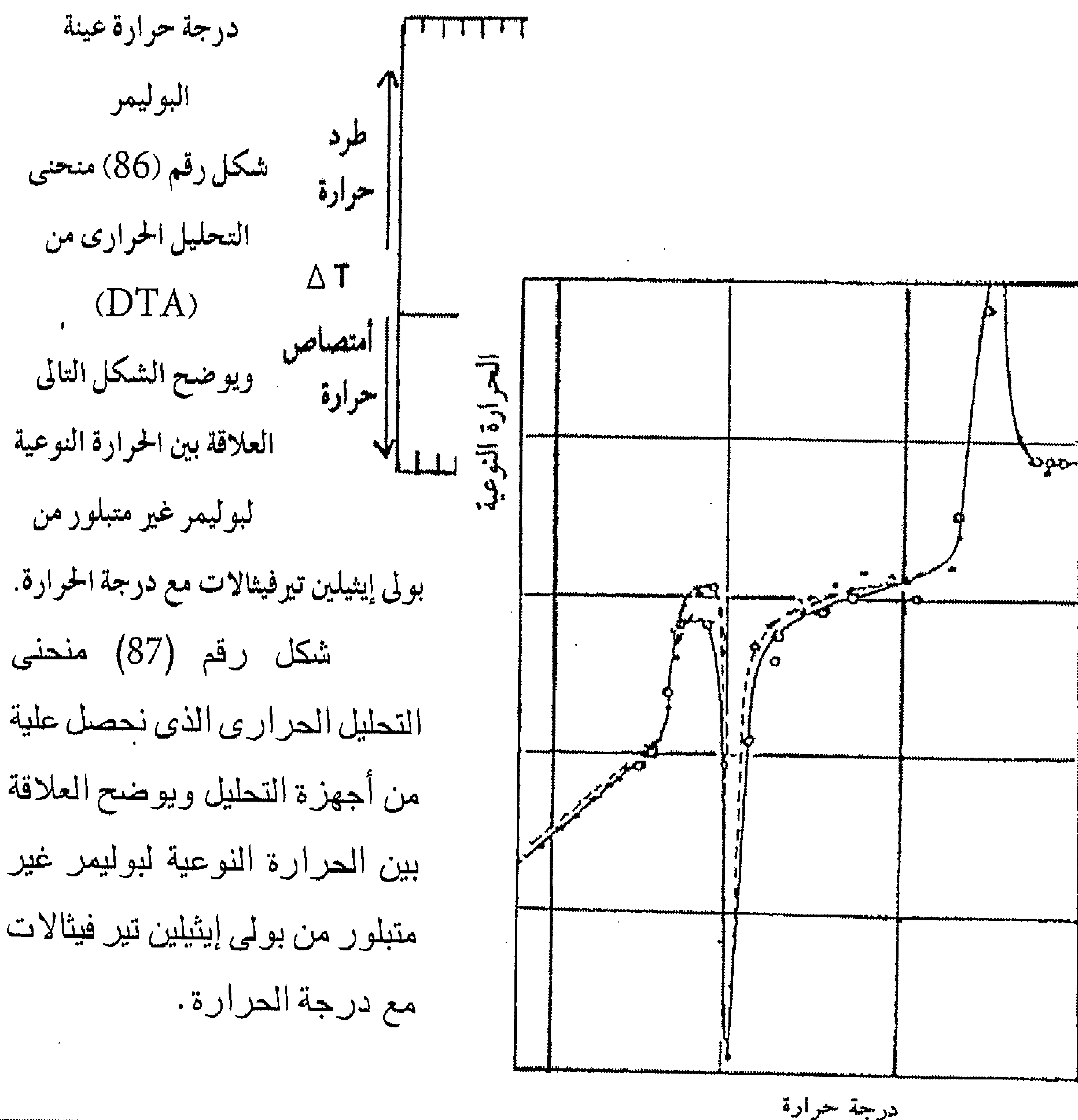
- قمة متجهة إلى أعلى إذا كان الأنتقال الحرارى الذى تم مصحوباً بإمتصاص الحرارة مثل حالة درجة الأنصهار ودرجة حرارة الأنتقال الحرارى.

- أو قمة تتجة إلى أسفل إذا كان الأنتقال الحرارى مصحوباً بطرد الحرارة كما يحدث فى حال تنظيم الجزيئات فى شكل متبلور خلال عملية التسخين، وهذا الفرق (ΔT) يظهر على محور المنحى الصادى، وتظهر درجة حرارة العينة على المحور الأخر وهو المحور السينى.

2 - **طريقة التحليل الحرارى التفاضلى:**

DTA:Differential thermal analysis

يتم فى هذ الطريقة قياس الفرق بين درجة حرارة العينة ومادة المرجع مباشرة، ويسجل على المحور الصادى من المنحنى، كما فى الشكل التالى.



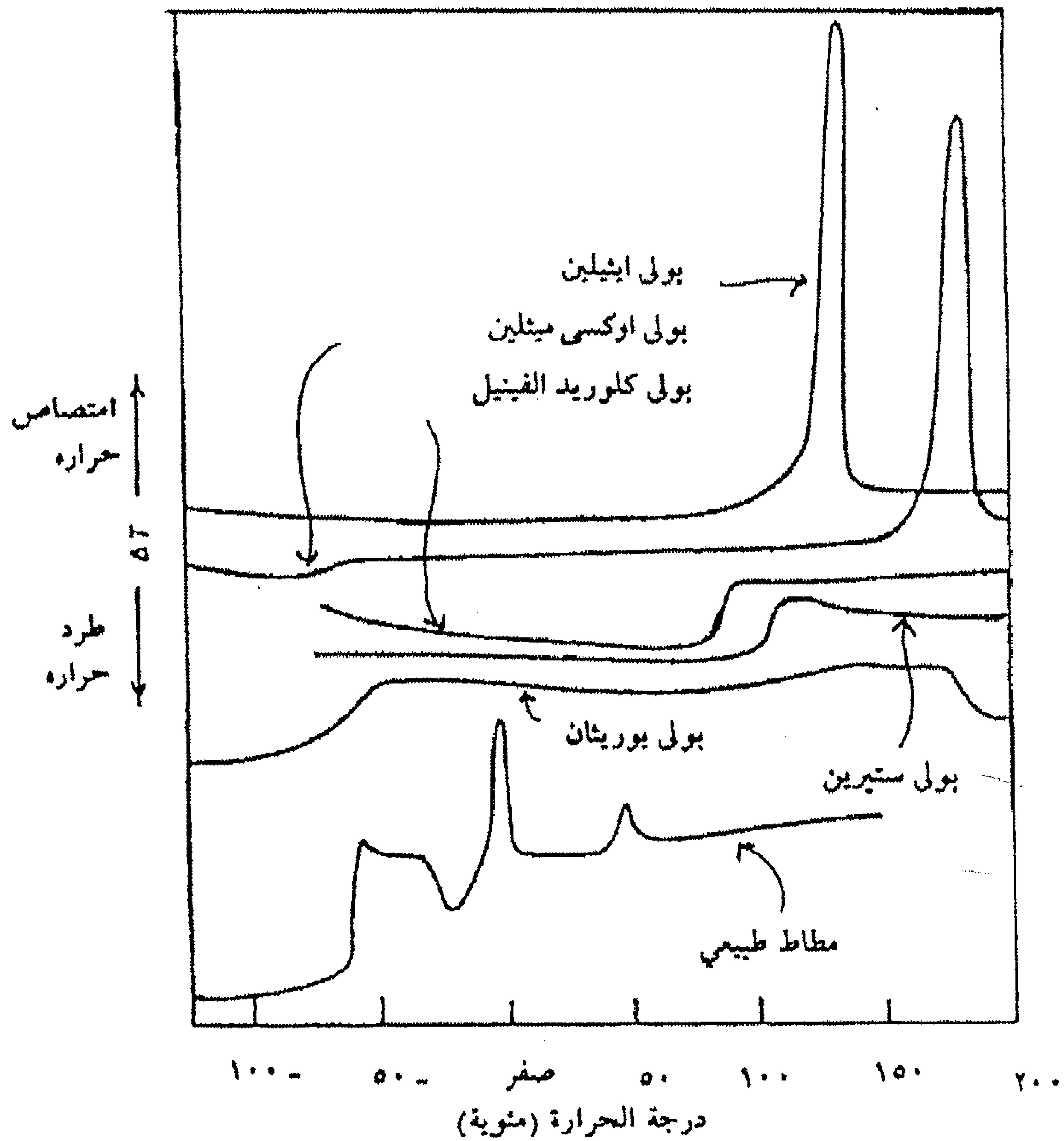
درجة حرارة عينة البوليمر

شكل رقم (86) منحنى التحليل الحرارى من (DTA)

ويوضح الشكل التالى العلاقة بين الحرارة النوعية لبوليمر غير متبلور من بولى إيثيلين تيرفيثالات مع درجة الحرارة.

شكل رقم (87) منحنى التحليل الحرارى الذى نحصل علية من أجهزة التحليل ويوضح العلاقة بين الحرارة النوعية لبوليمر غير متبلور من بولى إيثيلين تير فيثالات مع درجة الحرارة.

ويلاحظ أن المنحنى يرتفع خطياً مع درجة الحرارة(عند درجة حرارة منخفضة)، وبعد ذلك يرتفع بشكل حاد عند درجة حرارة الأنتقال الحرارى(80-60 م5)، وبعد هذة الدرجة فإن حركية جزيئات البوليمر تتسبب فى بدء تنظيم جزيئات البوليمر فى الشكل المتبلور، وعند درجة الحرارة التى يستكمل فيها هذا التبلور(عملية طاردة للحرارة) ينخفض المنحنى بشكل حاد باستمرار رفع درجة الحرارة، ثم بعد ذلك وعند الدرجة التى ينصهر فيها البوليمر يحدث صعود حاد فى المنحنى.

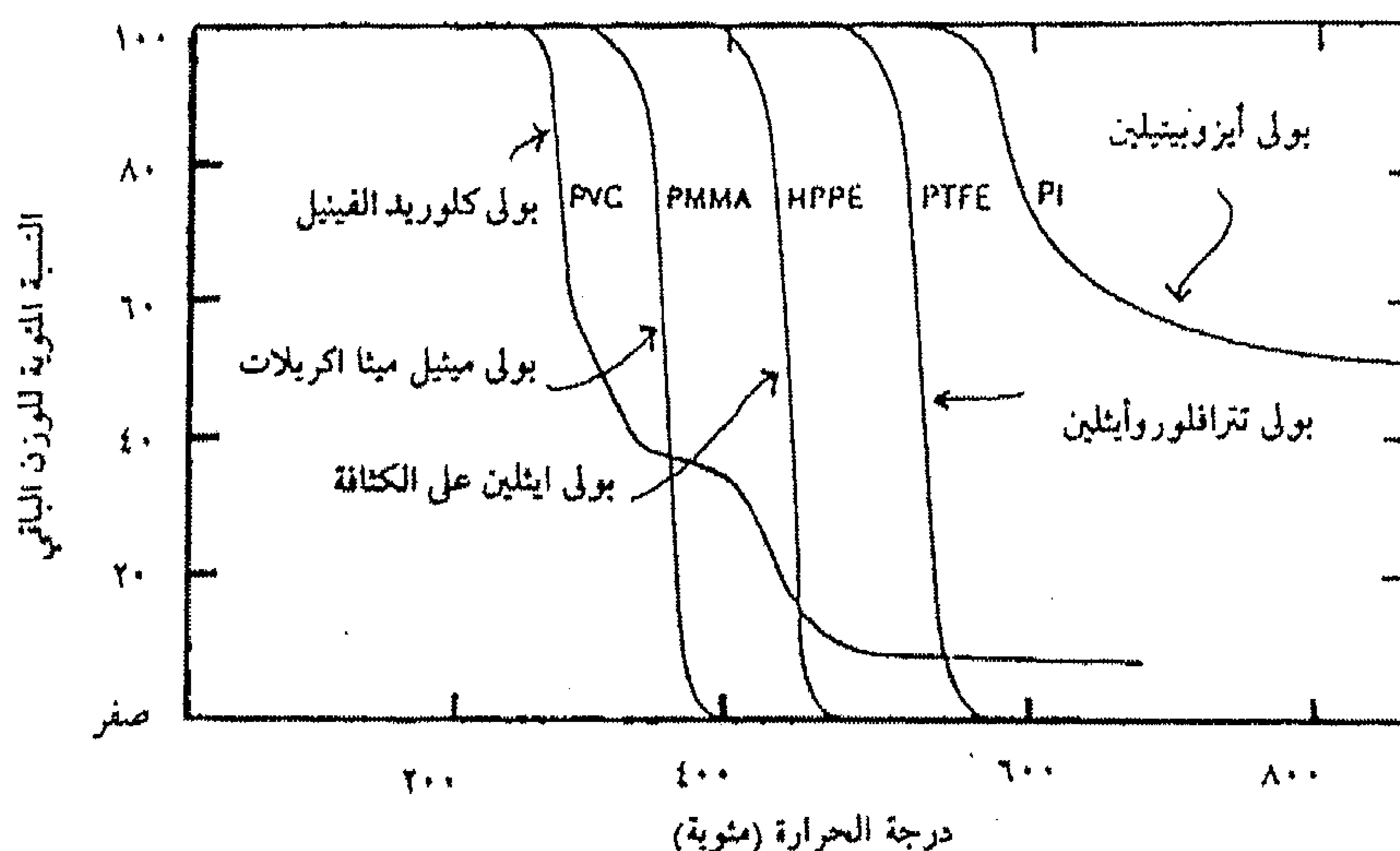


شكل رقم (88) منحنيات (DSC)

لبعض البوليمرات المألوفة حيث تظهر قمم المنحنى عند درجات الأنتقال الحرارى.

3 - **التحليل الحرارى الوزنى:TGA**

يستخدم فى هذة الطريقة ميزان حساس كهربى توزن بة عينة صغيرة من المادة أثناء تسخينها لمعدل تسخين منتظم. ونعطى هذة الطريقة صورة عن درجة ثبات البوليمرات عند تسخينها بمعرفة الحرارة التى ينتج عنها إتلاف تام للبوليمر عند تسخينة، كما تفيد فى إعطاء فكرة عن تسلسل المكونات فى البوليمرات المختلفة.



شكل رقم (89) نتائج فحص عينات من بوليمرات مختلفة بطريقة TGA مع معدل تسخين 5م5 /دقيقة والثبات الحرارى النسبى للبوليمرات الموضحة قيس على أساس النسبة المئوية لفقد الوزن من البوليمرات الموضحة وفى غاز من النيتروجين.

- بوليمر بولى كلوريد الفينيل يفقد أولاً حامض الهيدروكلوريك، وبعد ذلك فإن الخليط المتبقى من العمود الفقرى لسلسلة البوليمر، وباقى البوليمر الذى لم يحدث لة تغيير، يتم إتلافة إذا رفعت درجة الحرارة إلى 400م5 . فى حين أن بوليمر بولى ميثيل ميثا أكريلات وبوليمر البولى إيثيلين الخطى وبوليمر تترافلورو إيثيلين تتكسر تماماً وبمعدل منتظم عند تسخينها إلى مواد متطايرة. أما البولى إيميد وهو نوع من البلورات السائلة فإنة يتكسر جزئياً عند درجة حرارة 580م5 .

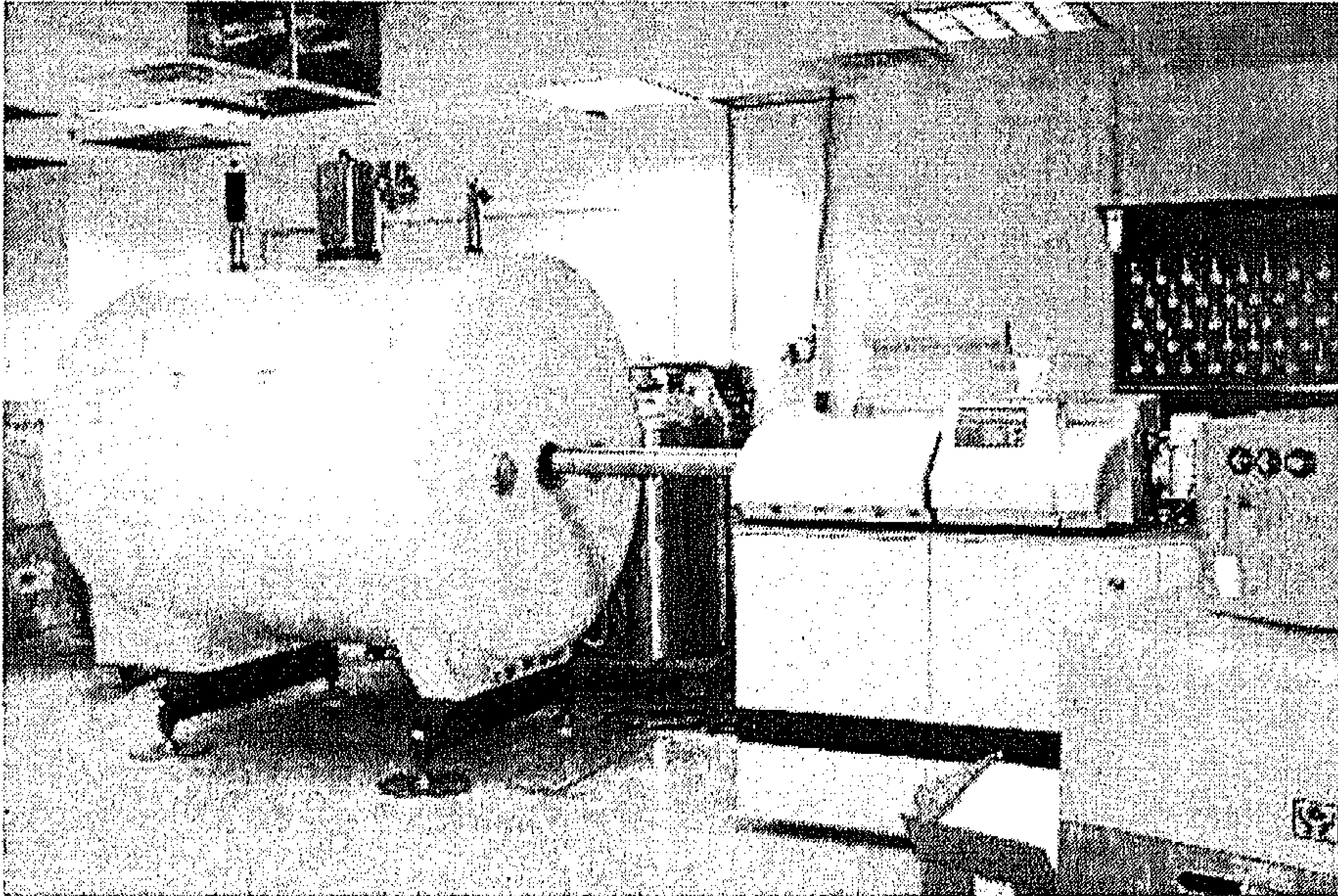
4 - **طرق التحليل الحرارى الميكانيكى:**

تقاس فى هذة الطريقة الأستجابة الميكانيكية للبوليمرات عند تغيير درجة الحرارة، ومن أمثلة هذة القياسات الميكانيكية منحنى الشد والأستطالة وقياس معامل التماسكmodulus

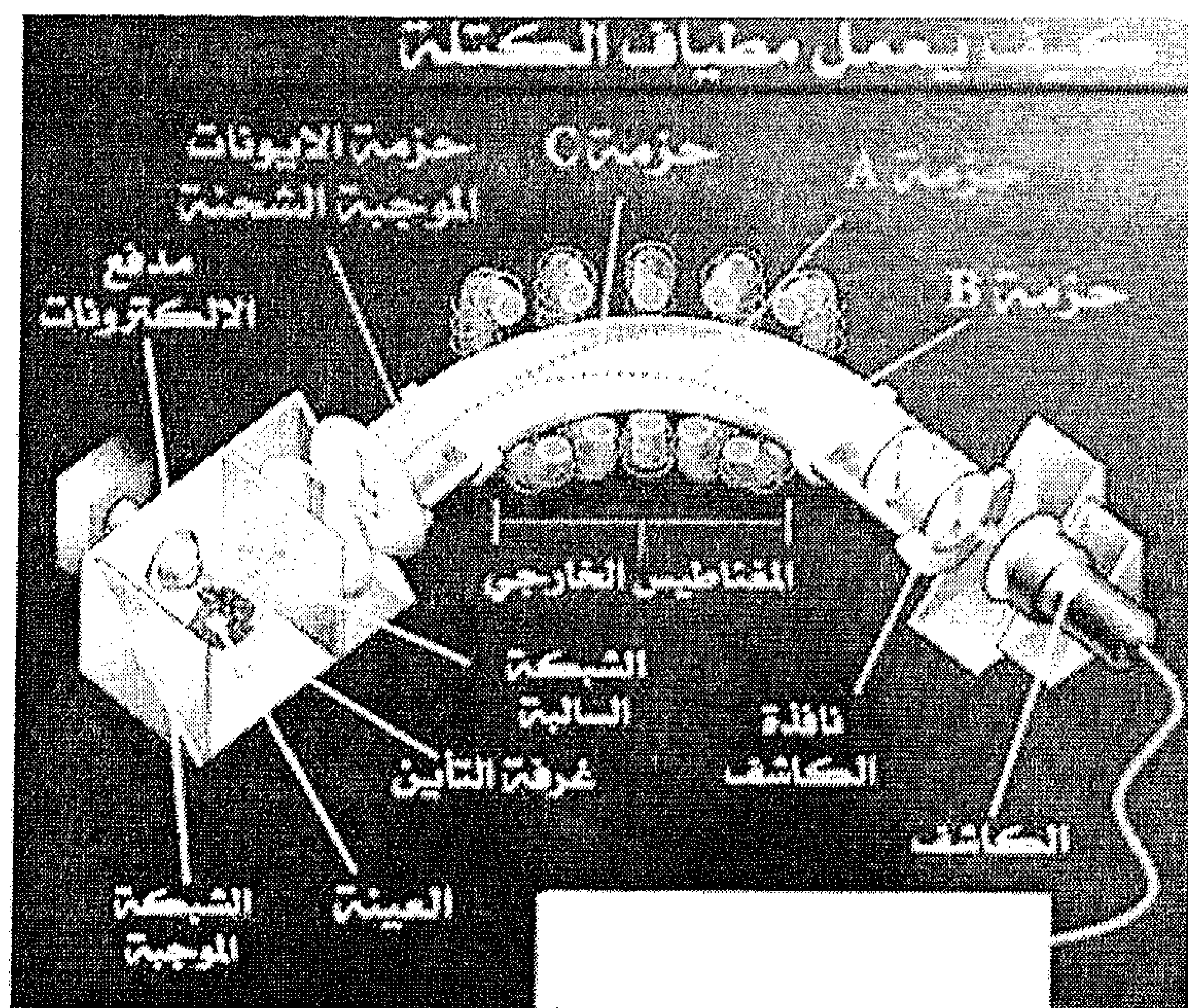
خامساً: طرق تحليل نواتج تفاعل تكسير البوليمرات:

توجد طريقتان لتعيين نواتج تفاعل تكسير البوليمرات وذلك لتحديد وتحليل نوع البوليمرات ذات الوزن الجزيئى الأصغر والتى تنتج من التكسر وهما: طيف الكتلة وكروماتوجرافى الغاز.

1 – **طيف الكتلة:** يتم فى هذة الطريقة تعريض البوليمر لتكسر حرارى لأنتاج بوليمرات ذات وزن جزيئى أصغر، وتتكثف هذة المركبات عند درجة حرارة منخفضة(الهواء السائل)، ويتم بعدها تبخيرها وتأينها وفصلها طبقاً لكتلة وشحنة كل منها وذلك من خلال تعرضها إلى مجال كهربى مغناطيسى فى جهاز طيف الكتلة العادى، ويمكن بذلك معرفة تركيب البوليمرات ذات الوزن الجزيئى الصغير الناتجة من التكسير، وبالتالى التأكد من تركيب البوليمر الأصلي.



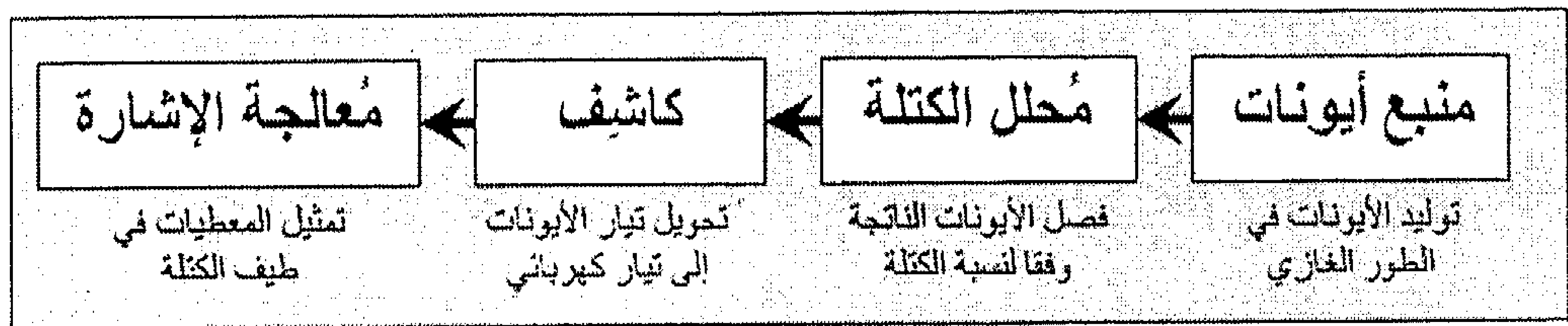
شكل (90) صورة لجهاز مطياف الكتلة.



شكل (91) مخطط لكيفية عمل مطياف الكتلة.

ومطياف الكتلة Mass spectrometry هو تقنية تحليلية لتحديد العناصر المكونة لمادة أو جزىء ما. ويستخدم أيضاً لتوضيح البنى الكيميائية للجزيئات والمركبات الكيميائية. ويعتمد مبدأ عمل مطياف الكتلة على تشريد المركبات الكيميائية لتوليد جزيئات مشحونة وقياس نسبة كتلتها إلى شحنتها.. تجرى العملية فى مطياف الكتلة بوضع العينة فى الجهاز، حيث تتأين المركبات بطرق مختلفة (مثلا بنسفها بحزمة إلكترونية)، مما يشكل الأيونات المشحونة. تحسب نسبة الكتلة للشحنة لهذه الجزيئات من حركة هذه الأيونات ضمن حقول كهرومغناطيسية. ويتكون جهاز مطياف الكتلة من ثلاث وحدات: منبع للأيونات يشطر جزيئات العينة إلى أيونات. وجهاز تحليل يفرز الأيونات بحسب كتلتها عن طريق تطبيق حقول كهرومغناطيسية. ومكشاف لقياس قيمة مؤشر الكمية وبذلك تعطى بيانات لحساب وفرة الأيونات الملتقطة. ولمطياف الكتلة استخدامات كمية ونوعية، تشمل تحديد هوية المركبات المجهولة، وتحديد التركيب للعناصر فى الجزىء، وتحديد بنية المركب بمراقبة شظاياه. كما يستخدم فى تحديد كمية مركب ما فى العينة أو لدراسة كيمياء الأيونات في

الطور الغازى (كيمياء الأيونات والجسيمات الحيادية فى الفراغ). يستخدم مطياف الكتلة حالياً فى معامل التحليل التي تدرس الخصائص الفيزيائية والكيميائية والبيولوجية لطيف واسع من المركبات. ومطياف الكتلة هو جهاز اخترعه فرانسيس أستون ويعتمد مبدأ عمله على أن الجسيمات المشحونة عندما تدخل مجالاً مغناطيسيا منتظماً، بحيث يعامد اتجاهه اتجاه حركتها، فإنها تأخذ مسارات دائرية تتناسب أنصاف أقطارها مع كتلة الجسيم المشحون. ويمكن بواسطة هذا الجهاز قياس نسبة الكتلة للشحنة وفصل الجسيمات المختلفة بهذا المقدار عن بعضها سواء كانت ذرات أو أيونات أو جزيئات. و هو يسمح بقياس q/m لذرة متأينة (حيث m كتلة الايون و q شحنته) وبتحديد كتلة الذرة، وقد لعبت المطيافية دوراً كبيراً فى دراسة النظائر. ويتكون المطياف من منبع أيونات Ion source/محلل الكتلة Mass Analyzer/كاشف Detector



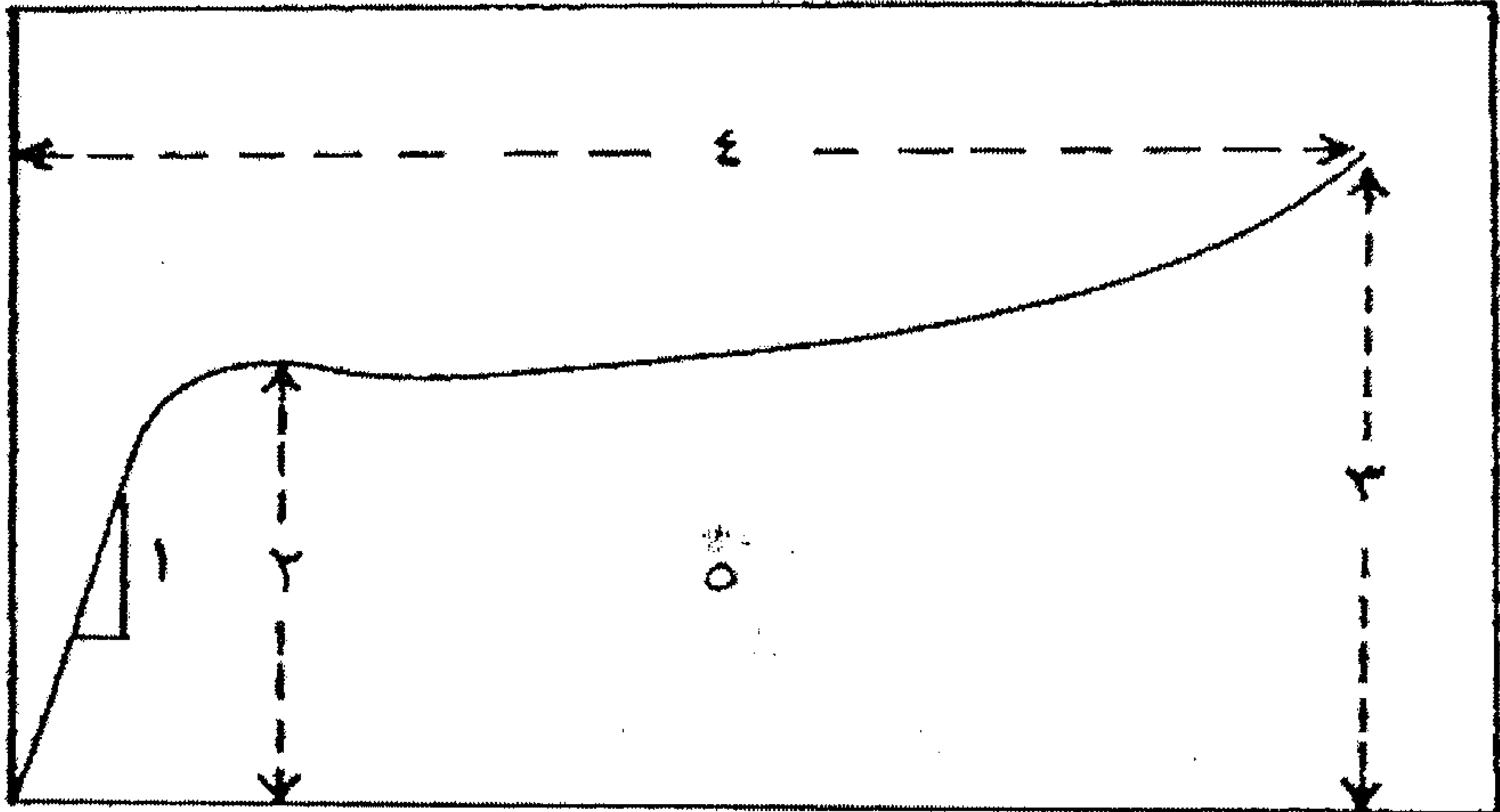
2 – **كروماتوجرافى الغاز:** يتم فى هذة الطريقة فصل مكونات غازية أو متطايرة ناتجة من تكسير البوليمرات من خلال مرور صنف غازى متحرك على صنف سائل أو صلب ثابت، ويتم فصل المكونات المختلفة عن بعضها بالأمتصاص على السطح، أو الأمتصاص الذى يحدث بمعدل مختلف لكل مكون، حيث تظهر فى الجهاز المستخدم إشارة كشف معينة تتناسب مع التركيز الفورى للمكون فى التيارالغازى.

سادساً: طرق التحليل الكيميائى: لاتختلف طرق التحليل الكيميائى لتمييز البوليمرات عن طرق التحليل الكيميائى للمركبات ذات الوزن الجزيئى الصغير، طالما أنة يمكن تعديل الطريقة حتى تناسب تحليل البوليمرات، مثل العمل على زيادة ذوبان البوليمر لعمل محلول منة. وفى حالة البوليمرات التى لاتذوب بسهولة يمكن طحنها لتعريض أكبر قدر من السطح للتفاعل، وتعليق البوليمر فى الماء أو أى مذيب مناسب.

سابعاً: الأختبارات الميكانيكية للبوليمرات.

خصائص الشد والأستطالة فى البوليمرات:

تعد خصائص الشد والأستطالة من الخصائص الهامة التى تحدد مدى صلاحية البوليمرات فى الأستخدامات الصناعية، وهى مقدار تحملها لقوى الشد المختلفة التى تتعرض لها، وهى تدرس من خلال منحنى الشد والأستطالةstress-strain curve ويمكن الحصول علية من جهاز قياس قوة الشد، وذلك بتعريض العينة لعملية شد تتم بمعدل منتظم حتى يتم قطعها.



شكل رقم (92) منحنى الشد والأستطالة

ويمكن تعريف القيم المختلفة للصفات الميكانيكية والتى تظهر من المنحنى كالأتى:

1 - **قوة التماسك** stiffness: تقاس بما يعرف بمعامل التماسك modulus ويمثلة درجة ميل الجزء الأول من منحنى الشد والأستطالة.

2 - **قوة الشد عند فقد المقاومة للشد** yield stress: هى كمية الشد التى تفقد عندها العينة المقاومة للشد (أى تفقد العينة عندها تماسكها تماماً) وتستمر بعدها عملية الأستطالة فقط حتى تقطع العينة.

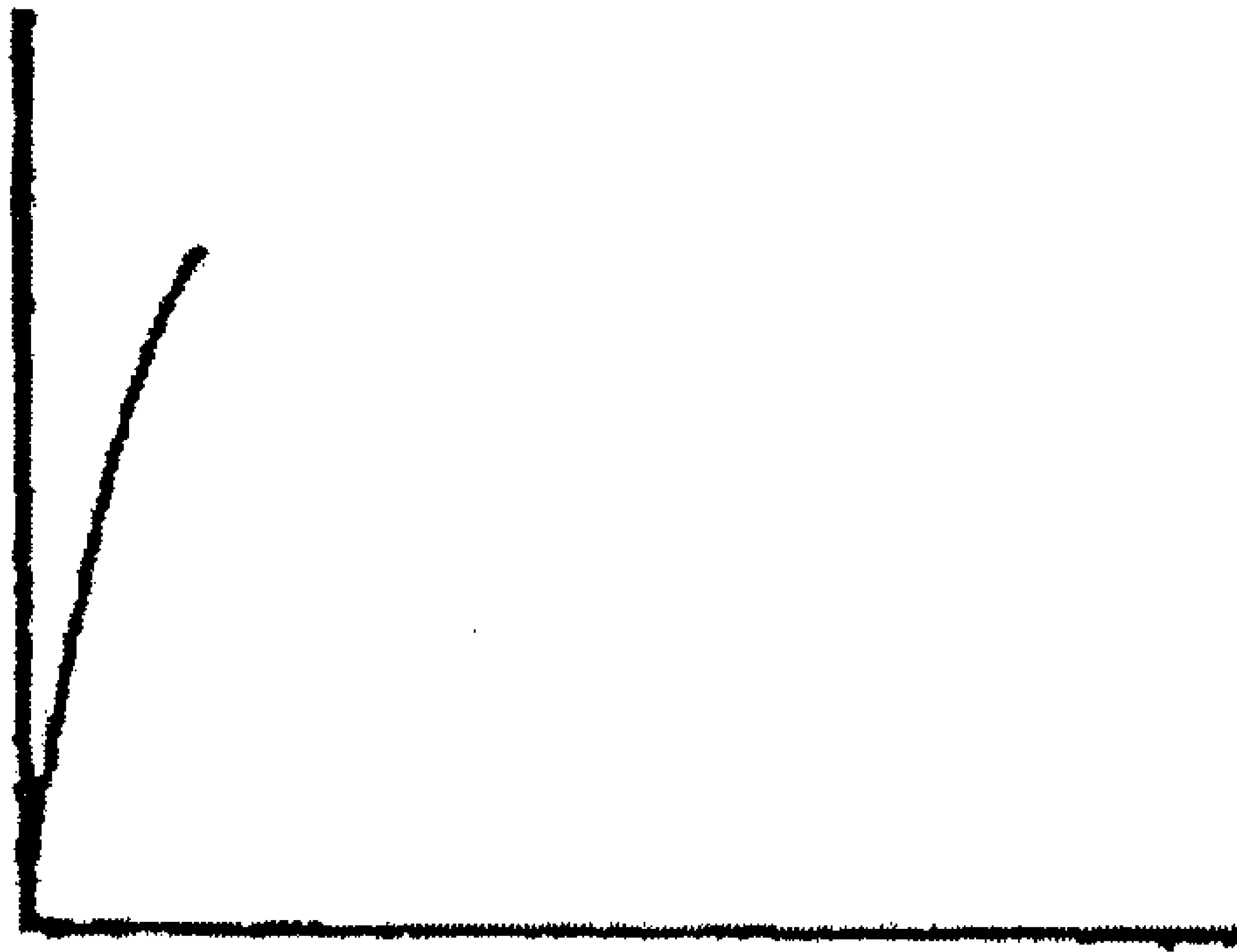
3 – **قوة الشد القصوى** ultimate strength: ويمثلها مقدار الشد الذى يتحدد على إحداثى الشد مقابل النقطة التى يتم فيها القطع ووحدات القياس لهذة الكمية تكون بالكيلوجرام/السنتيمتر المربع.

4 – **الأستطالة عند القطع**ultimate elongation : وهى كمية الأستطالة التى تحدد على إحداثى الأستطالة من المنحنى عند النقطة التى يتم فيها قطع العينة.

5 – **درجة التحمل(المتانة)** Toughness: هذة الكمية تمثلها المساحة تحت منحنى الشد والاستطالة (المنطقة المحصورة حتى نقطة القطع).

منحنيات الشد والأستطالة لخمسة أنواع من بوليمرات البلاستيك:

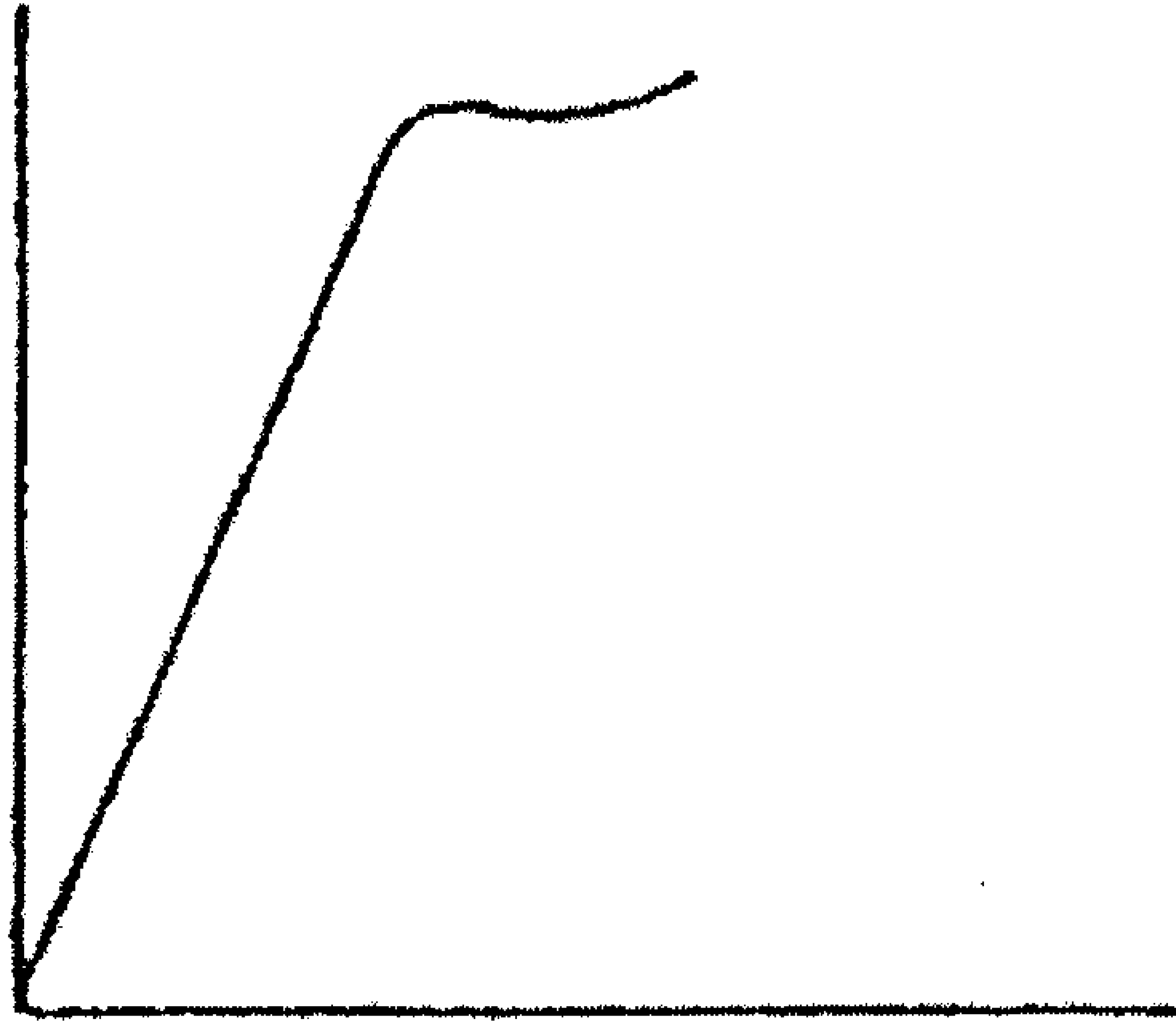
بلمر له درجة تماسك عالية وله درجة متوسطة لتحمل الشد.



شكل رقم (93) بوليمر لة درجة تماسك عالية و درجة متوسطة لتحمل الشد.

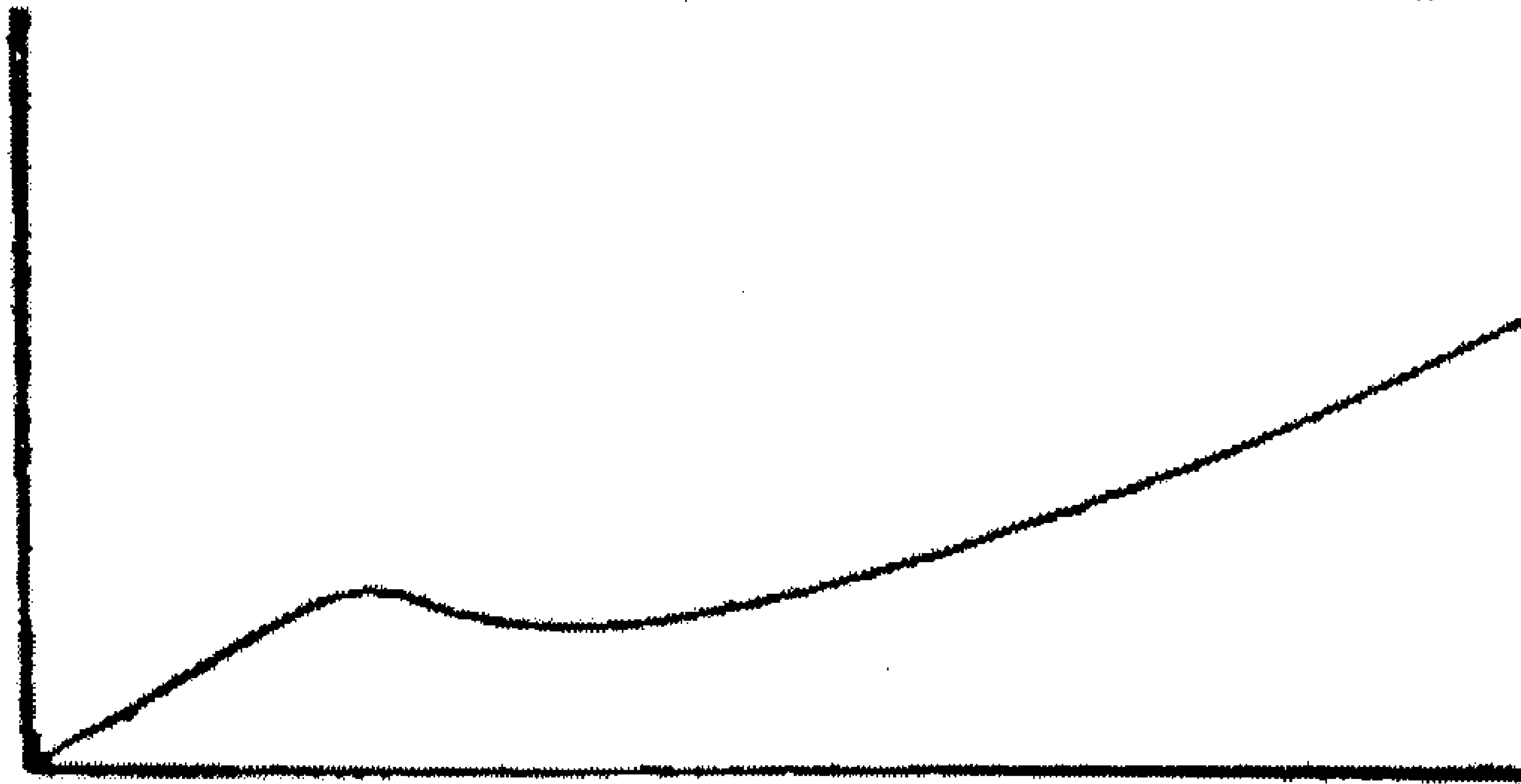


بلمر له درجة تماسك عالية جداً ولكنه هش
لا يتحمل الشد .

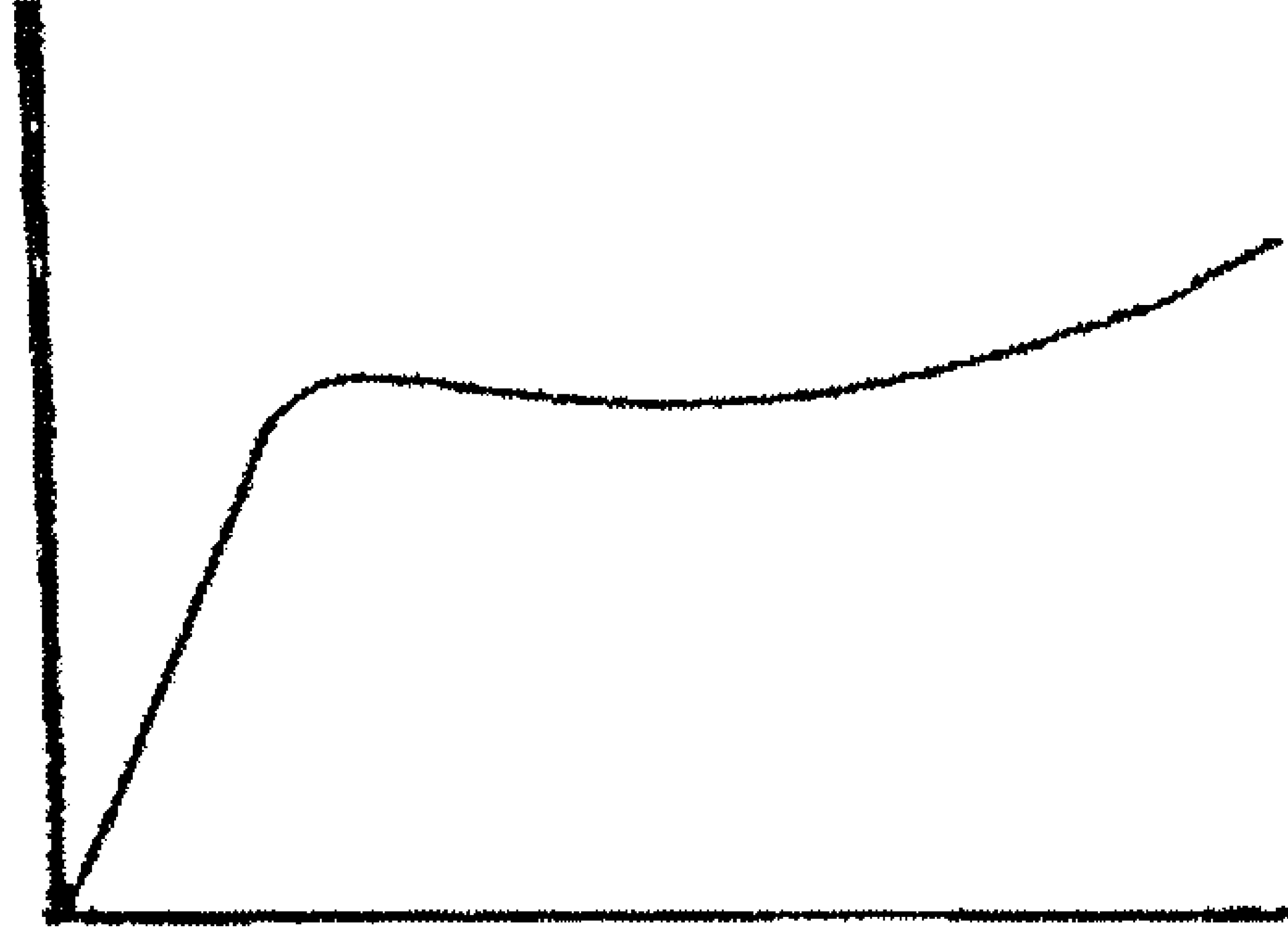


شكل رقم (94) بوليمر لة درجة تماسك عالية جداً ولكنة هش لايتحمل الشد.

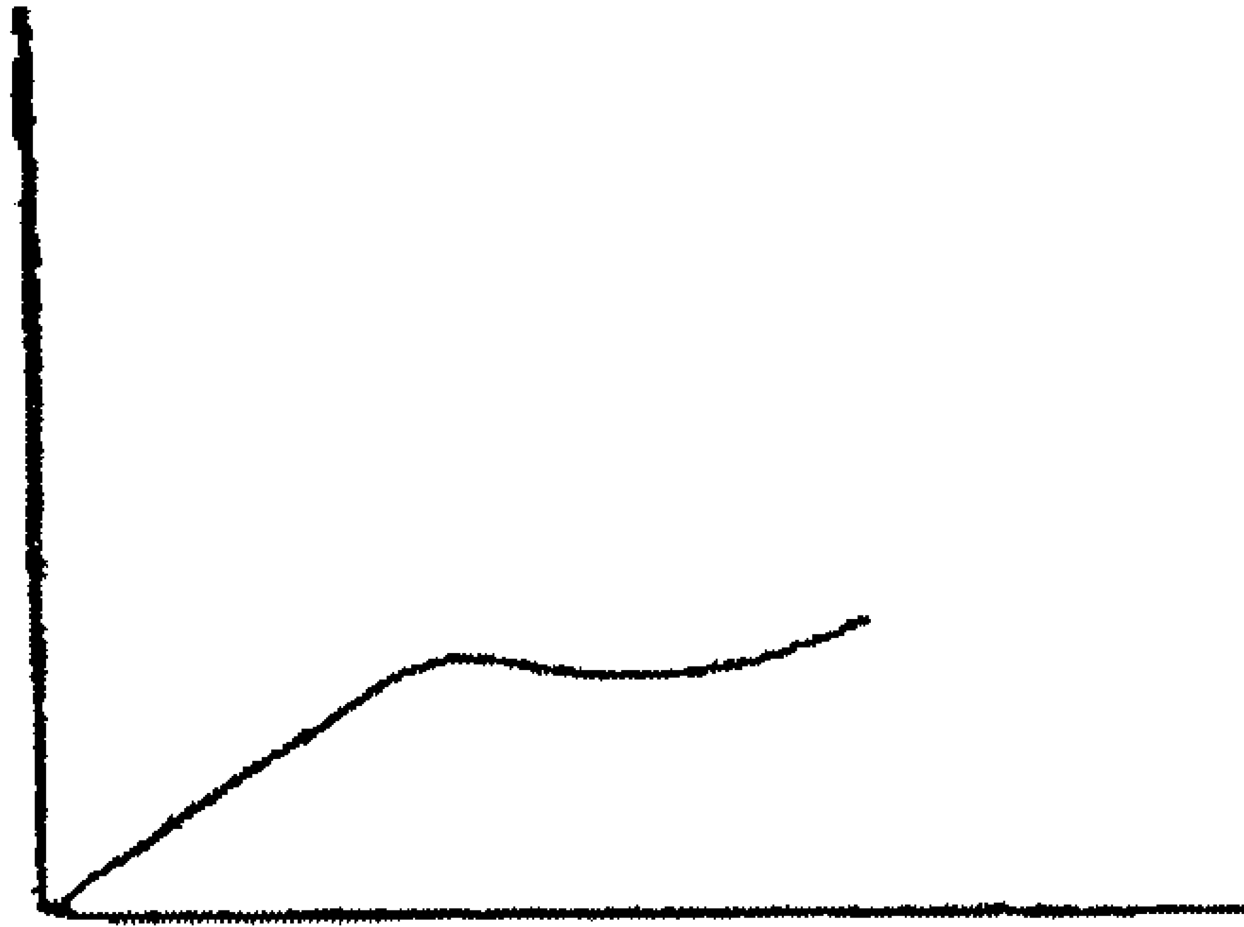
بلمر له درجة تماسك منخفضة ولكن له درجة عالية
لتحمل الشد .



شكل رقم (95) بوليمر لة درجة تماسك منخفضة ولكن لة درجة عالية لتحمل الشد.



شكل رقم (96) بوليمر لة درجة تماسك عالية و درجة عالية لتحمل الشد.



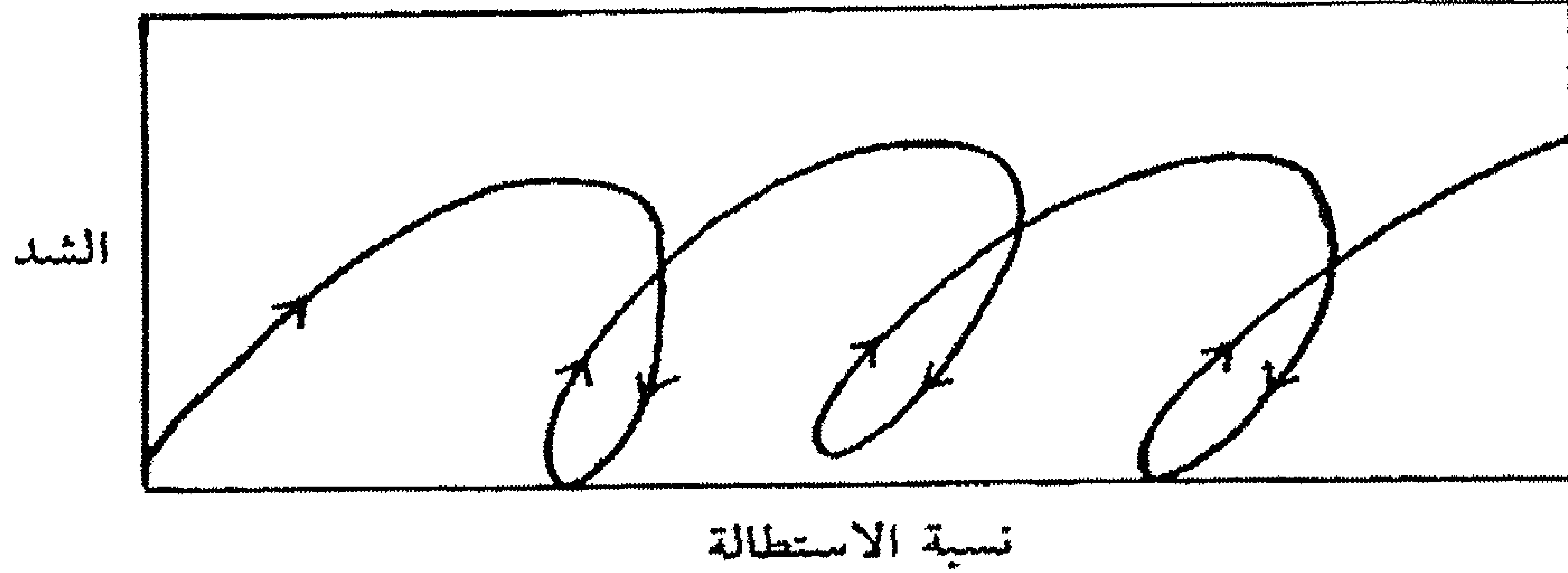
شكل رقم (97) بوليمر لة درجة تماسك منخفضة و درجة منخفضة لتحمل الشد.

ثانياً: الأختبارات الرئيسية الأخرى لقياس الصفات الميكانيكية:

1 - **أختبار إضعاف البوليمر(الكلل)** Fatigue:

عند تعريض عينة البوليمر إلى قوة ميكانيكية دورية معادة، فإن العينة تقطع عند قوة أقل بكثير من القوة اللازمة لقطع العينة عند تعريض العينة لقوة الشد بطريقة الشد

المستمرة فى مرة واحدة. وتسجل النتائج فى صورة منحنى للشد مقابل عدد من الدورات حتى يحدث قطع العينة، كما هو موضح بالشكل التالى.



شكل رقم (98)

ويرجع إضعاف العينة بالقوة الدورية إلى إمتصاص العينة (والتى لاتكون لها صفات مطاطة كاملة) لطاقة التشغيل، ويؤدى ذلك إلى رفع درجة حرارة العينة، ويؤدى ذلك بدورة إلى تلف وقطع العينة بسرعة.

2 - **أختبار مقاومة الصدمات** impact strength:

فى هذا الأختبار تعرض العينة إلى خبطة مفاجئة من بندول لة ثقل معين، وتتسبب هذة الصدمة فى تمزق العينة. وتحدد قوة الصدمة بمقدار ثقل البندول الذى تسبب فى تمزق العينة. وبالنسبة لتمزق عينات البوليمرات المختلفة هناك نوعان من التمزق وهما:

أ- التمزق الهشbrittle breaking :يحدث فى المواد التى يحدث لها تلف دائم قبل نقطة التمزق.

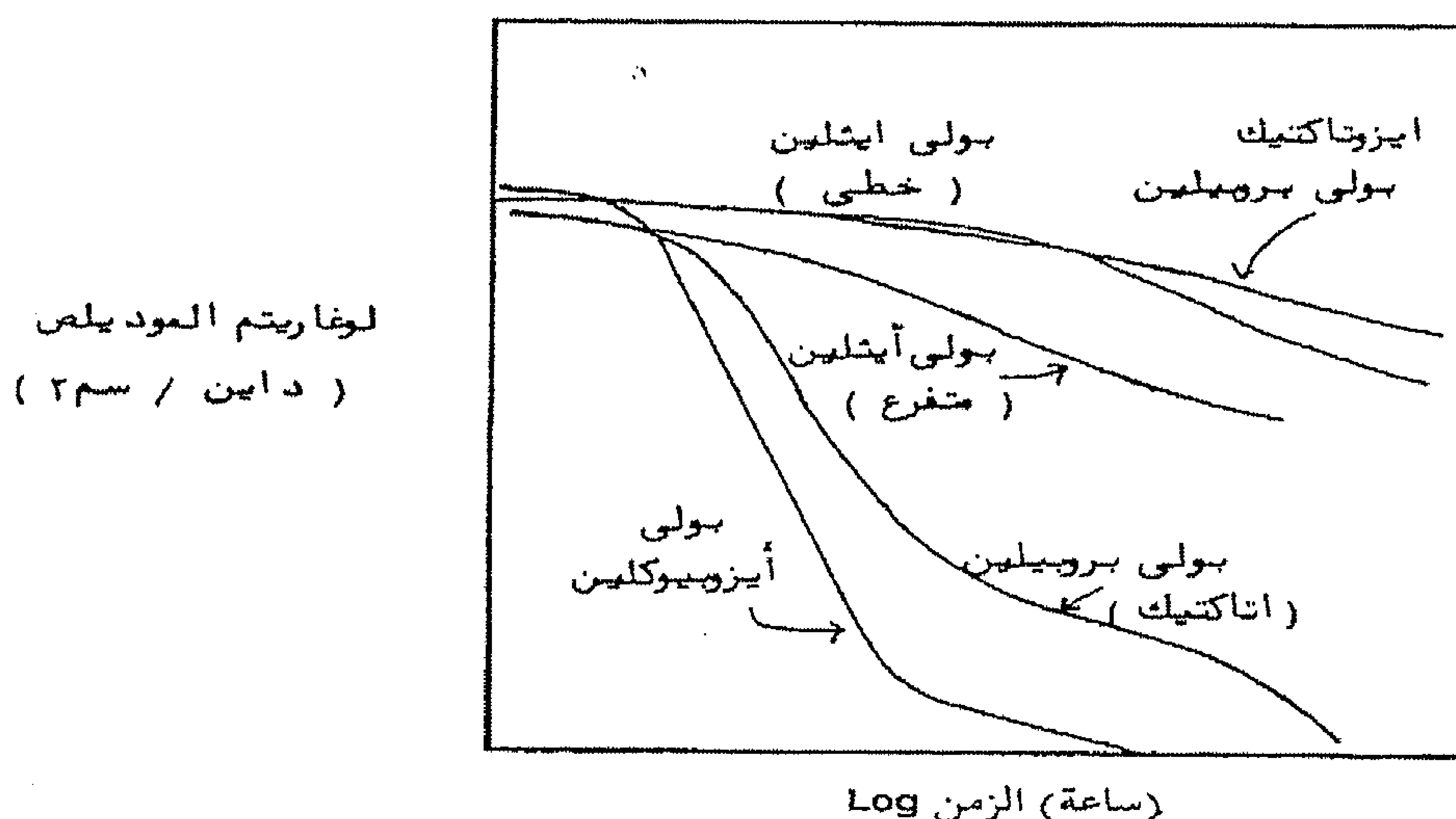
ب- التمزق الأطراقى ductile breacking: يحدث فى البوليمرات أو فى المواد التى تكون لها صفات مطاطية حتى نقطة التمزق، ولذلك فإن التمزق الأطراقى لايصاحبة تلف دائم للأجزاء المقطوعة.

3 - **أختبار مقاومة التمزق** Tear resistance: تعتبر من الخواص الهامة جداً فى البوليمرات التى تستخدم كأفلام للتغليف، على سبيل المثال، ويجرى إختبار مقاومة التمزق بقطع العينة بسكين حاد، ثم شد طرفى القطع بجهاز خاص لأتمام تمزق العينة وقياس القوة اللازمة لذلك. كما يمكن قياس مقاومة التمزق بإسقاط بندول ساقط على العينة وقياس الطاقة اللازمة لتمزق العينة. ومقاومة التمزق مرتبطة بقوة الشد.

4 - **أختبار الصلابة** Hardness Test: تعبر هذة الخاصية عن خليط من الصفات مثل مقاومة الأختراق بالأضافة إلى مقاومة الخدش. وتقاس خاصية الصلابة للبوليمرات بتعريض العينة إلى إبرة أختراق تحت ثقل ثابت لمدة معينة.

5 - **أختبار مقاومة الأحتكاك** Abrasion Resistance: يتم فى هذا الأختبار تعريض العينة إلى الأحتكاك أكثر من مرة على عجلة مثبت عليها صنفرة، أو إلى تيار من المواد المصنفرة مثل الرمل. وتقاس درجة مقاومة الأحتكاك بنسبة فقد الوزن نتيجة للتلف الكبير الذى يحدث للعينة نتيجة لعمليات الأحتكاك. وفى حالات أخرى عديدة تقاس درجة مقاومة الأحتكاك بالعلامات التى تظهر على سطح العينة مثل فقد اللمعان، أو ظهور أماكن معتمة على العينات الشفافة.

6 - **أختبار الشد والأسترخاء** stress relaxation:يتم فى هذا الأختبار شد عينة البوليمر إلى أستطالة معينة وبعدها توقف عملية الشد، ويلاحظ تناقص التوتر المتولد فى العينة مع الزمن حتى تصل العينة إلى حالة الأتزان. ومن الناحية العملية تعرض العينة إلى عملية شد سريع يوقف بعدها الشد. ويلاحظ استرخاء العينة(التناقص فى معامل التماسك) بعد زمن يتراوح مابين بضع دقائق إلى عدة أيام حتى تصل العينة إلى حالة الأتزان.



شكل رقم (99) علاقة الشد والأسترخاء لعدد من البوليمرات، حيث يتكون الجزء المتبلور من البوليمر خلال الشد أو الضغط، ولكن هذا التبلور لايختفى عند رفع الضغط أو إيقاف الشد لأنة تبلور دائم.

صفات البوليمرات نتيجة لميزاتها الميكانيكية وطبقاً لدرجة تبلورها:

أولاً: البوليمرات التى تتميز بدرجة تبلور عالية:

تتميز هذة البوليمرات بأن لها معامل تماسك مرتفع. وتميل هذة البوليمرات لأن تكون هشة لا تتحمل الشد بعد تخطى نقطة فقد المقاومة yield point، ويعزى هذا الفشل فى تحمل الشد لقوة تماسك الجزيئات فى الأماكن المتبلورة، وقلة وجود أماكن غير متبلورة، والتى يمكن أن تمتص طاقة الشد فى أعادة تنظيمها، ونتيجة لذلك فإن الشد يؤثر مباشرة على الجزيئات المتماسكة ويجعلها تنزلق على بعضها، وتنتهى بفصلها تماماً عن بعضها وتقطع العينة بعد زمن شد قصير.

ثانياً: البوليمرات المتوسطة فى درجة تبلورها:

من أمثلة هذة البوليمرات كلوريد البولى فينيل الملدن، والبولى أميد المطاطى. وتتميز هذة البوليمرات بمعامل تماسك منخفض، ولكنها تتحمل الشد بدرجة عالية لأن الأجزاء المتبلورة المتناثرة تعمل كوصلات عرضية داخل تركيب البوليمر بين المناطق غير المتبلورة cords-links، ولذلك تجعل الأخيرة تتحمل عملية الشد لزمن أطول قبل أن تنقطع العينة.

ثالثاً: البوليمرات غير المتبلورة أو المنخفضة التبلور:

تكون هذة البوليمرات ذات معامل تماسك منخفض، ودرجة تحملها متوسطة أو منخفضة على حسب كمية التبلور بها.

بلورة البوليمرات بتعريضها إلى الضغط الميكانيكى:

عند تعريض بوليمر غير متبلور (ولكنة قابل للتبلور) إلى ضغط ميكانيكى فإن هذا الضغط يسبب تبلور البوليمر، ويظهر ذلك بإرتفاع قيمة الأنصهار Tm ومثال ذلك:

- **تبلور المطاط الطبيعى:** عند تعريض المطاط الطبيعى للشد عند درجة حرارة الجو العادية، وفى هذة الحالة تنتظم جزيئات البوليمر وترتفع درجة إنصهار المطاط، ولكن عند رفع الشد و إرجاع المطاط إلى حالتة الأولى فإن درجة الإنصهار تنخفض مرة ثانية.

- بلورة بوليمر البولى إيثيلين تيرفيثالات(البولى استر):

يمكن تجميد بوليمر البولى إيثيلين تير فيثالات (البولى إستر) فجأة فى حالة غير متبلورة، عند درجات الحرارة المنخفضة كثيراً عن درجة الأنصهار. وفى هذة الحالة وبدون تعريضة إلى أى ضغط أو شد، فإن نسبة تكوين نويات التبلور تكون قليلة ومعدل التبلور يكون منخفضاً جداً. ولكن عند تعريض هذا البوليمر لضغط ميكانيكى فإن درجة الإنصهار تبدأ فى الأرتفاع، حيث أن معدل التبلور يزيد بدرجة عالية، وبذلك يتكون الجزء المتبلور من البوليمر خلال الضغط أو الشد، ولكن هذا التبلور لايختفى عند رفع الضغط، أو إيقاف الشد لأنة دائم التبلور.

الفصل السادس عشر

الخواص الفيزيائية للبوليمرات

تبين من دراسة الخواص الفيزيائية أن التركيب الفيزيائى للبوليمرات مسؤول عن:

- الكثير من الخواص التطبيقية للبوليمرات مثل شفافيتها وقوتها ومرونتها elasticity، والكثير من الخواص الميكانيكية المختلفة التى تتطلبها الأستخدامات العملية لهذة البوليمرات.
- ولة تأثير على الخواص الأخرى للبوليمرات مثل قابلية ذوبانها وأمتصاصها للأصباغ ومقاومتها للظروف البيئية المختلفة مثل التشقق، الذى يحدث للبوليمرات عند تعرضها لأجهاد معين، أو تعرضها لفعل بعض المذيبات العضوية.
- كما أن لة تاثير كبير على الخصائص الحرارية للبوليمر.

ولذلك فقد أصبحت دراسة الخواص الفيزيائية والتركيب الفيزيائى للبوليمرات ضرورة لابد منها من الناحية النظرية والعملية، حيث يمكن بعد فهم ومعرفة الخواص الفيزيائية للبوليمرات إدخال الكثير من التحسينات على البوليمرات بطرق كيميائية أو تكنولوجية، يمكن على سبيل المثال، زيادة المقاومة الحرارية ورفع درجة انصهارها، أو درجة حرارة الأنتقال الزجاجى. كما يمكن التخلص من الكثير من العيوب الموجودة فى البوليمرات بعد فهم التركيب الفيزيائى لها.

عملية التبلور والبوليمرات المتبلورة:

يختلف مفهوم التبلور فى البوليمرات عن طبيعة التبلور بالنسبة للجزيئات الصغيرة العضوية أو اللاعضوية التى يترتب فيها عدد من الجزيئات أو الذرات مكونة تراكيب بلورية ذات أشكال هندسية ثابتة ومنتظمة، مثل التراكيب المنشورية أو الأبرية أو الهرمية وغيرها. غير أن ذلك لايحدث فى البوليمرات فالمقصود بالتبلور فى البوليمرات هو

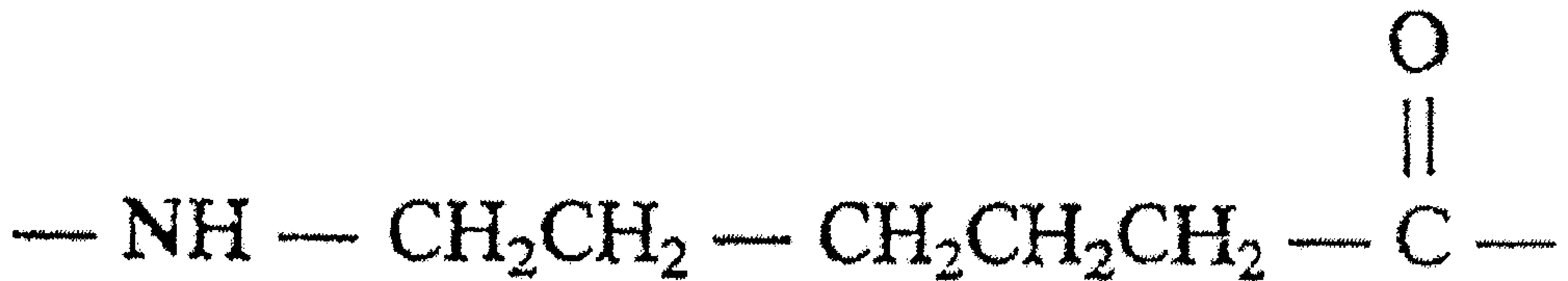
إمكانية ترتيب اجزاء السلاسل فى بعض البوليمرات، وتكوين تراكيب منتظمة تسمى بالمناطق البلورية، وعلى هذا الأساس لا يوجد بوليمر متبلور كلياً بنسبة 100 %، وبالتالى فإن المقصود بمصطلح البوليمر المتبلور ذلك البوليمر الذى يحتوى على نسب عالية من التراكيب البلورية. ويطلق على النسبة المئوية للمناطق المتبلورة درجة التبلور degree of crystallinity.

متطلبات التبلور فى البوليمرات:

حتى تتكون التراكيب البلورية فى البوليمرات لابد أن تتوفر فية بعض المواصفات المتعلقة بالتركيب الكيميائى للبوليمر والتاريخ الحرارى. ومن أهم هذة المتطلبات التى يجب توفرها لتكوين التراكيب البلورية مايلى:

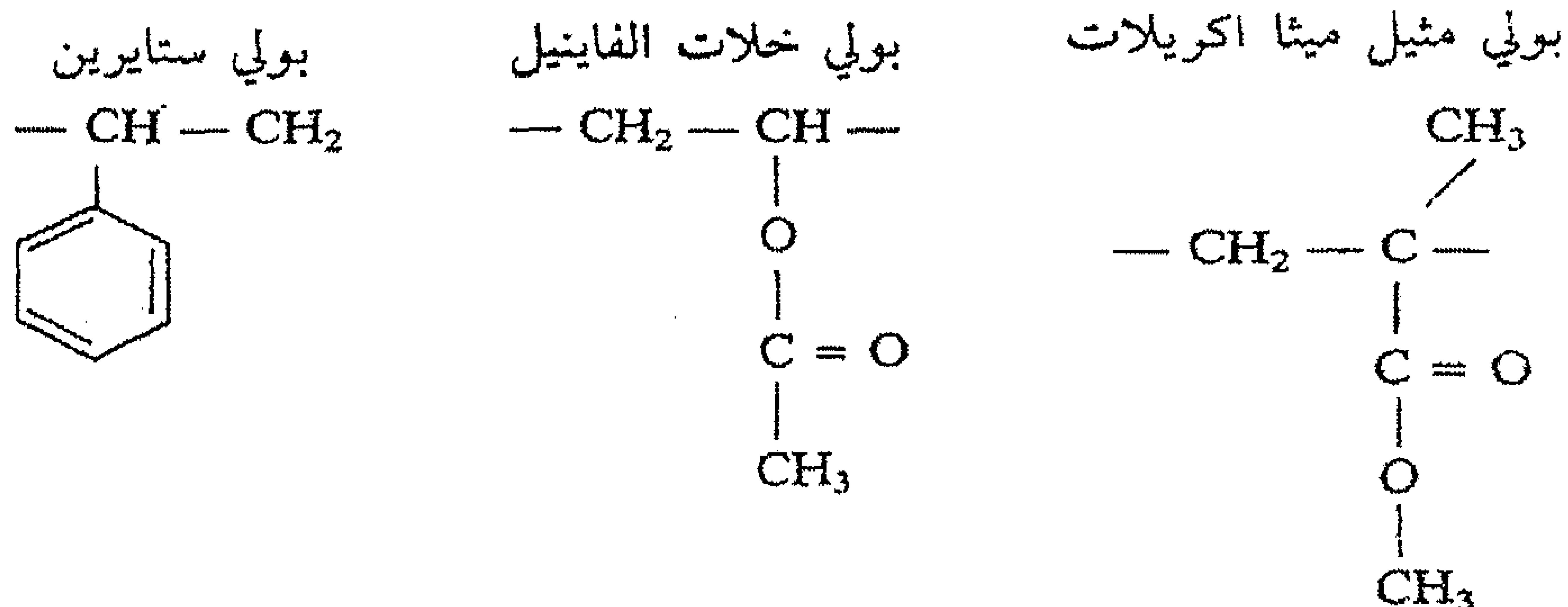
أ- أنتظام التركيب الجزيئى: Regularity of Molecular Structure

حتى يحدث فى البوليمر درجة عالية من التبلور لابد أن يكون التركيب الجزيئى للسلاسل البوليمرية منتظماً، حتى يكون بإمكان أجزاء السلاسل البوليمرية الأقتراب من بعضها إلى مدى القوى الجزيئية بين السلاسل والتى بدورها تحافظ على ثبات التركيب البلورى المنتظم. ومن الأمثلة التوضيحية على ذلك مايلى: لو أخذنا البولى إيثيلين ذى التركيب الكيميائى: -CH2-CH2-CH2-CH2 - وكذلك بولى تترافلوروإيثيلين والنايلون- 6 وغيرها من البوليمرات الخطية.



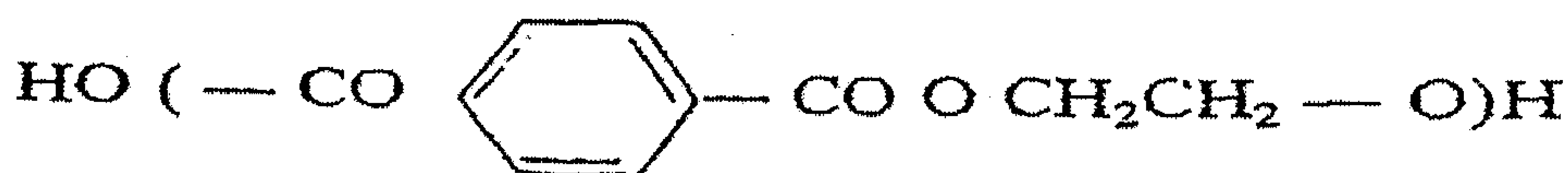
ويلاحظ من تركيبها الكيميائى مدى الانتظام الموجود فى هذة السلاسل وهو العامل الذى يجعلها تكون بوليمرات ذات درجة تبلور عالية نسبياً. ويؤدى وجود بعض التفرعات إلى إعاقة تكوين التراكيب البلورية حيث أن البوليمرات المتفرعة تكون أقل

قدرة على التبلور من البوليمرات غير المتفرعة. وهناك علاقة بين درجة التفرع ودرجة التبلور. ومن الأمثلة المألوفة على هذا التأثير هو مانجدة فى البولى إيثيلين العالى الكثافة(بوليمر غير متفرع) الذى يعتبر بوليمر لة درجة تبلور عالية. أما البولى إيثيلين المنخفض الكثافة(بوليمر متفرع) فهو بوليمر يمتاز بدرجة تبلور أقل. كما أن وجود مجموعات معوضة على السلاسل البوليمرية الخطية تعوق أيضاً تبلور البوليمر لأنها تعوق السلاسل البوليمرية من التقارب من بعضها إلى مدى القوى الجزيئية. ولو أخذنا البوليمرات الثلاثة التالية على سبيل المثال:

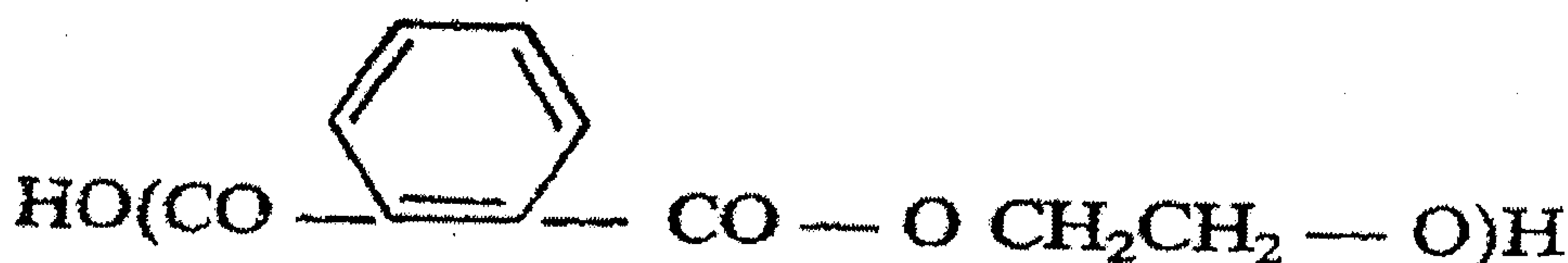


إن وجود المجموعة المعوضة تمنع هذة البوليمرات الثلاثة من التبلور لذلك فهى بوليمرات غير متبلورة (عشوائية amorphous). ويلاحظ أن الأنتظام فى السلاسل البوليمرية لة تأثير كبير على قابلية البوليمر للتبلور، على سبيل المثال:

بولي (تيرفثالات الاثيلين)



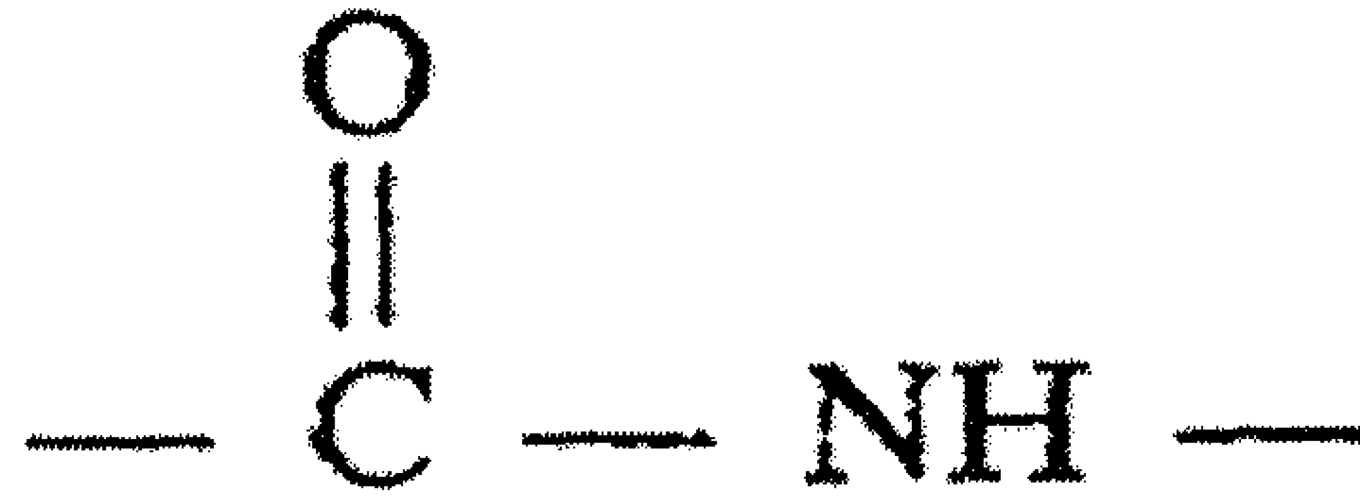
بولي (فثالات الاثيلين)



نجد أن للبوليمر الأول(بولى تيرفيثالات الايثيلين) قابلية جيدة للتبلور بسبب تناظر ارتباط حلقة البنزين من الموقع بارا وهذا مايجعل البوليمر مناسباً لصناعة الالياف الصناعية. أما بالنسبة للبوليمر الثانى(بولى فيثالات الأيثيلين) فإنة غير قابل للتبلور بسبب ارتباط الحلقة من الموقع اورثو الذى يعوق اقتراب السلاسل البوليمرية من بعضها، وبالتالى تمنع التبلور لذلك نجد أن هذا البوليمر غير مناسب لأنتاج الألياف الصناعية لعدم قابليتة للتبلور. ومن العوامل الأخرى المؤثرة على أنتظام التركيب الجزيئى للسلاسل البوليمرية هى تكتيكية البوليمرات، فإن درجة الأنتظام تكون عالية فى البوليمرات الأيزوتكتيكيةisotactic لذلك تكون قابلية هذة البوليمرات على التبلور عالية نسبياً، غير أن البوليمرات الأتكتيكيةatactic polymers تكون غير متبلورة بسبب عدم انتظام توزيع المجموعات المعوضة على سلاسل البوليمر، وهذة بدورها تعوق اقتراب السلاسل من بعضها فتعمل على إعاقة التبلور. ومن أمثلة ذلك نجد أن البولى ستيرين الأيزوتكتيكى هو بوليمر متبلور، أما البولى ستيرين الأتكتيكى فهو بوليمر غير متبلورamorphous. وتعتبر البلمرة المشتركة من العوامل المؤثرة على انتظام التركيب الجزيئى للسلاسل البوليمرية، وهذة بدورها تؤثر تأثيراً كبيراً على درجة التبلور. وتعتمد درجة التبلور على نوع البلمرة المشتركة، فالكوبوليمرات العشوائيةrandum copolymers تكون غير متبلورة كلياً لعدم أنتظام التركيب الجزيئى للوحدات التركيبية المختلفة إلا إذا كان المونوميران المستخدمان فى تحضير الكوبوليمر متناسقة جداً فى تركيبها الكيميائى. ويمكن أن تشترك فى نفس شبكة البوليمرpolymer lattice كما هو الحال عند البلمرة المشتركة للإيثيلين وتترافلوروإيثيلين أو كوبوليمر كحول الفينيل والأيثيلين. وفى هذة الحالات يمكن أن يتكون كوبوليمر منخفض درجة التبلور. أما فى حالة الكوبوليمرات القالبيةblock copolymers فإن قاليتها للتبلور تعتمد على نوع المونوميرات المستخدمة فى تحضيرها وتعتمد درجة التبلور أيضاً على طول السلسلة البوليمرية فى كل قالب من الكوبوليمر.

ب - القوى بين السلاسل البوليمرية:

تعتمد درجة التبلور فى البوليمرات على مقدار القوى الثانوية الموجودة بين السلاسل البوليمرية. وهناك أنواع عديدة من القوى الثانوية بين سلاسل البوليمرات مثل القوى الناجمة عن وجود مجموعات مستقطبة والتى تؤدى بدورها إلى التجاذب القطبى والروابط الهيدروجينية وقوى الأنتشارdispersion forces وغيرها. وعلى سبيل المثال، نجد أن فى البولى استرات أنواعاً من القوى الثانوية مثل قوى الأنتشار والتجاذب القطبى، أما فى البولى أميدات فتحتوى على الروابط الهيدروجينية الناتجة عن وجود مجموعة الأميد.



ج - حرية الحركة الموضعية للسلاسل:

تعتبر حرية حركة السلاسل أو مقطع من السلاسل البوليمرية من العوامل الهامة المؤثرة على قابلية البوليمر للتبلورن فكلما زادت قدرة السلاسل على الحرة الموضعية كلما ازدادت قابليتها للتبلور، وبناء على ذلك فإن البوليمرات المتكونة من وحدات تركيبية صغيرة متناظرة تكون أكثر قدرة على التبلور من البوليمرات المتكونة من وحدات تركيبية كبيرة وقليلة التناظر. وعلى سبيل المثال، يتكون البولى إيثيلين من وحدات الأيثيلين الصغيرة المناظرة وهذة الوحدات تكون للسلاسل البوليمرية حرية عالية للحركة مما يؤدى إلى إصطفاف سلاسل البوليمر فى تراكيب بلورية منتظمة، لذلك نجد أن البولى إيثيلين يتبلور حال تبريد مصهورة، بينما نجد أن بولى تيرفيثالات الإيثيلين يكون عند التبريد المفاجىء لمصهورة بوليمراً غير متبلور ولايحدث فية تبلوراً عند درجة الحرارة الطبيعية وذلك لأن السلاسل البوليمرية تتكون من وحدات تركيبية كبيرة نسبياً وأقل تناظراً من وحدات الإيثيلين لذلك فإن سلاسلها تكون صلدةstiff وغير قادرة على الحركة، وبالتالى فإن تبلورها يحدث فقط عند درجات حرارة مرتفعة نسبياً لكى تكون السلاسل

عند هذة الدرجات الحرارية المرتفعة قادرة على الحركة الموضعية لتنظيم نفسها فى تراكيب متبلورة.

درجة الأنصهار البلورية للبوليمرات:

تعتبردرجة الأنصهار البلورية من الثوابت الفيزيائية الهامة بالنسبة للبوليمرات المتبلورة من الناحية التكنولوجية بسبب حدوث تغيرات كبيرة فى الخصائص الفيزيائية للبوليمر عند هذة الدرجة مثل تغير الحجم النوعى والسعة الحرارية ولزوجة لبوليمر، ويمكن بالتالى إستخدام تغير هذ الخصائص كوسائل لقياس درجة أنصهار البوليمر المتبلور، غير أن البوليمرات المتبلورة تنصهر عادة ضمن مدى من درجات الحرارة وذلك لتغير تراكيب المناطق المتبلورة من حيث حجمها و تكاملها، فالتراكيب البلورية غير المتكاملة والصغيرة الحجم تنصهر قبل غيرها. ويمثل مصطلح درجة الأنصهار البلوريةTm الدرجة الحرارية التى تختفى عندها أخر التراكيب البلورية. وتعتمد درجة الأنصهار البلورية على الكثير من العوامل منها مايتعلق بتركيب البوليمر، ومنها مايتعلق بطرق قياس درجة الأنصهار البلورية مثل سرعة التسخًين. وحتى يمكن الحصول على درجة أنصهار بلورية دقيقة يجب أن تكون سرعة التسخين بطيئة جداً، لأن درجة الأنصهار المعينة تكون أعلى كلما ازدادت سرعة التسخين لأن معظم البوليمرات رديئة التوصيل للحرارة.

العوامل المؤثرة على درجة إنصهار البوليمر:

يوجد عدد كبير من العوامل المرتبطة بالتركيب الكيميائى للبوليمر لها تأثير كبير على درجة الأنصهار، ويؤدى البعض منها إلى إرتفاع درجة الأنصهار والبعض الأخر يؤدى لأنخفاضها. وتستعمل هذة العوامل من الناحية التكنولوجية فى رفع أو خفض درجة الأنصهار إما لتلائم إستخدامات جديدة أو بغرض تسهيل عملية تصنيعها، أو لتقاوم درجات حرارة أعلى.

أ- الوزن الجزيئى: لة تأثير كبير على درجة الأنصهار البلورية وخاصة عندما يكون منخفضاً نسبياً. وتزداد درجة الأنصهار باستمرار مع زيادة الوزن الجزيئى.

ب- البلمرة المشتركة co-polymerization: نجد بشكل عام أن البلمرة المشتركة تخفض درجة أنصهار البوليمر لأنها تؤثر على الجزء القابل للتبلور من سلسلة البوليمر.

ج- الملدنات والمذيبات: تخفض الملدنات والمذيبات درجة أنصهار البوليمر المتبلور ويعتمد مقدار الأنخفاض فى درجة الأنصهار على كمية المذيب أو الملدن plast-cizer الموجود فى البوليمر.

د- القوى بين سلاسل البوليمر: تعتمد درجة الأنصهار البلورية على القوى بين السلاسل البوليمرية فتزداد درجة الأنصهار البلورية كلما أزدادت القوى بين السلاسل البوليمرية لأن الأنصهار بمفهومة يعنى فصل السلاسل البوليمرية المتقاربة عن بعضها فى التركيب البلورى.

جدول رقم (36)

درجة انصهار بعض البوليمرات المتبلورة ونوع القوى الجزيئية الموجودة فيها.

نوع البوليمر	درجة الأنصهار م5	نوع القوى الجزيئية المؤثرة.
بولى إيثيلين خطى	135	قوى انتشارية
بولى بروبيلين	176	قوى الحث والأنتشار
بولى تيرفيثالات الأيثيلين	265	قوى قطبية
نايلون66-	280	أواصر هيدروجينية
بولى أكريلونتريل	300	قوى قطبية
بولى تترافلوروإيثيلين	327	قوى انتشارية

ويلاحظ من الجدول السابق أن درجة الأنصهار تزداد بوجود الأواصر الهيدروجينية أو المجموعات المستقطبة. ومن العوامل المؤثرة على درجة الأنصهار للبوليمر نجد أن أى عامل يتعلق بالتركيب الكيميائى للوحدة التركيبية للبوليمر الذى يعوق اقتراب السلاسل البوليمرية من بعضها يخفض درجة الأنصهار، ومثال ذلك، يعمل وجود مجموعات

معوضة تعوق اقتراب السلاسل من بعضها تخفض درجة الأنصهار بنسبة عالية فلو أخذنا مثلاً البولى أكريلونتريل الذى تبلغ درجة انصهارة 300م° غير أن إدخال مجموعة ميثيل معوضة فية، أى بولى ميثيل أكريلونيتريل فإن درجة انصهارة تنخفض إلى 115م° بسبب مجموعة الميثيل المعوضة. كما تعتمد درجة الأنصهار ايضاً على خطية السلاسل البوليمرية، فوجود التفرعات تخفض من درجة الأنصهار البلورية للبوليمر، وعلى سبيل المثال، درجة انصهار البولى إيثيلين الخطى(غير المتفرع) تبلغ 135م° أما بالنسبة للبولى إيثيلين المنخفض الكثافة (المتفرع) فتبلغ120م°. كما أن لأنتظام السلسلة البوليمرية تأثير كبير على درجة الأنصهار ولذا فإن لأنتظام السلسلة البوليمرية تأثير كبير على درجة الأنصهار، ولذا فإن درجة انصهار بولى تيرفيثالات الأيثيلين تبلغ265م°. أما درجة انصهار بولى فيثالات الأيثيلين فمنخفضة جدا تبلغ 55م° بسبب عدم أنتظام السلسلة البوليمرية.

هـ- مرونة السلاسل البوليمرية:

لمرونة السلاسل البوليمرية تأثير كبير على درجة الأنصهار البلورية للبوليمرات. وقد وجد أن زيادة مجموعات الميثيلين الموجودة بين المجموعات المستقطبة فى السلاسل البوليمرية تخفض من درجة أنصهار البوليمر. كما أن زيادة مرونة السلاسل البوليمرية تخفض من درجة الأنصهار البلورية. ولكن عند ادخال مجموعات تقلل من مرونة السلاسل تزداد درجة الأنصهار زيادة ملحوظة بسبب زيادة صلابة السلاسل البوليمرية.

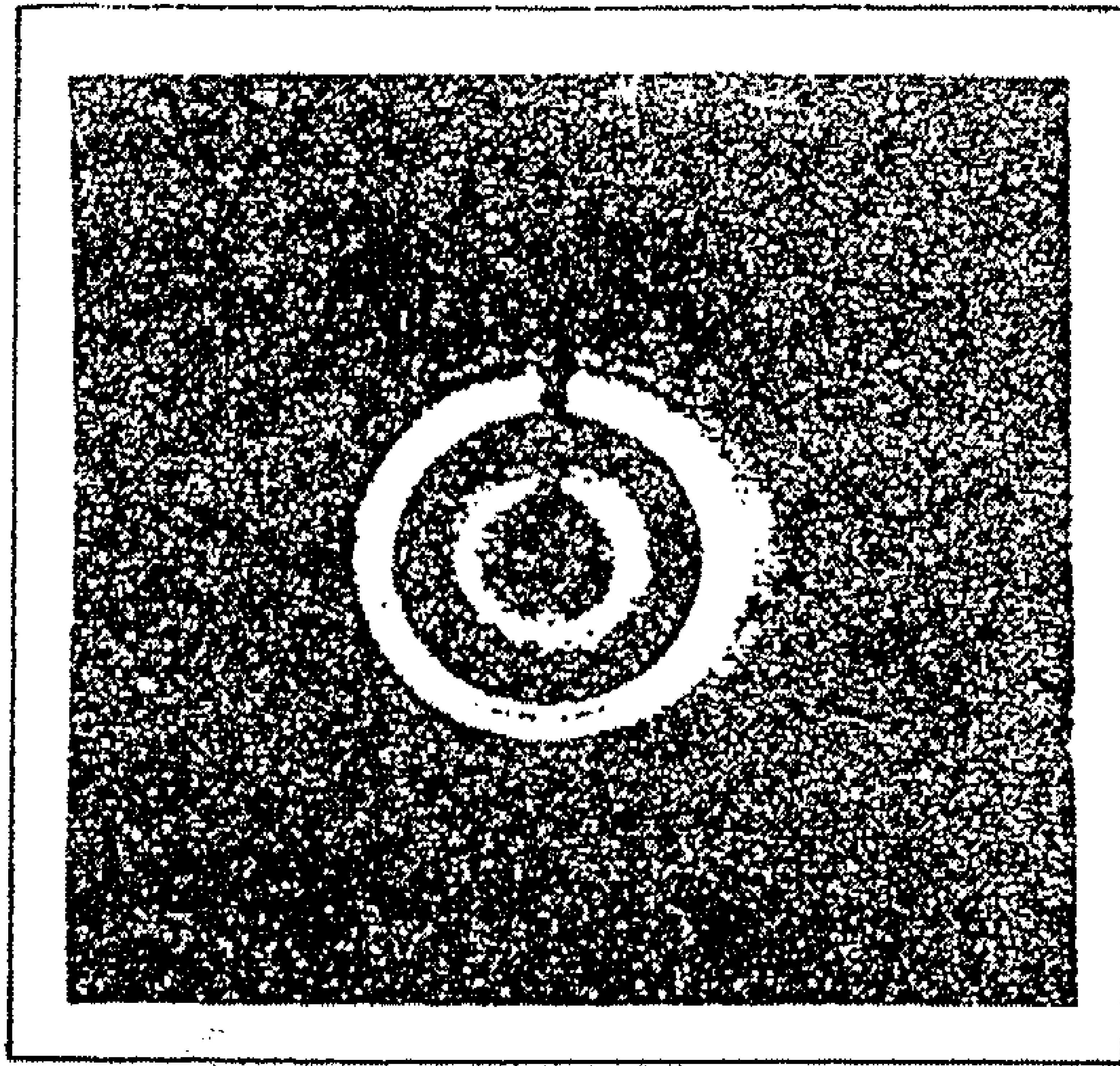
طرق تعيين درجة التبلور فى البوليمرات:

إن لتعيين درجة التبلور أهمية كبيرة من الناحية التطبيقية لأن درجة التبلور تحدد الكثير من خواص البوليمر الفيزيائية والميكانيكية والتكنولوجية. ولقد استخدمت العديد من الطرق لتعيين درجة التبلور ومن أهم هذة الطرق مايلى:

أ- تشتت الأشعة السينية: X-ray Diffraction Crystallography

تتولد الاشعة السينية عند اصطدام الالكترونات ذات الطاقة العالية بسطح معدنى وتمتاز بالطبيعة الألكترومغناطيسية ولذلك تتشتت عند اصطدامها بالتراكيب البلورية

الموجودة فى البوليمرات. ويتحدد موقع الأشعة المتشتتة بالطول الموجى للأشعة الساقطة والمسافة بين المستويات المتوازية فى التراكيب البلورية والتى تدعى بمسافة براج. وعند اسقاط الأشعة السينية المتشتتة على لوح فوتوغرافى نحصل على حلقات دائرية متحدة المركز محددة الأبعاد بالنسبة للبوليمرات المتبلورة. ويمكن عن طريق ابعاد هذة الحلقات الدائرية حساب أبعاد الوحدة البلورية والحصول على معلومات عن شكل أو أنتظام السلاسل البوليمرية فى الهيكل البلورى.



شكل رقم (100) طبيعة الحلقات الناتجة من تشتت الأشعة السينية للبولى ستيرين الأيزوتكتيكى (بوليمر متبلور).

أما بالنسبة للبوليمرات غير المتبلورة(الزجاجية) فإن هذة الحلقات تكون غير واضحة المعالم وغير محددة وذلك بسبب زيادة نسبة تشتت الأشعة كلما صغرت التراكيب البلورية فى الحجم. ويمكن تعيين درجة التبلور فى البوليمرات من قياس شدة الأشعة السينية المشتتة من زوايا مختلفة للتشتت ابتداء من أصغر زاوية للتشتت والتى عندها يكون لتشتت بسبب التراكيب البلورية أقل مايمكن.

ب- من قياس كثافة البوليمر:

يمكن القول بشكل عام بأن جزيئات البوليمر تكون متراصةpacked أكثر فى التراكيب البلورية مما فى الحالة غير البلورية، وذلك لأن كثافة البوليمر المتبلور تكون أعلى من كثافة البوليمر غير المتبلور، أى أن الحجم النوعى يكون أقل، ويمكن التعبير عن درجة البلورة فى البوليمرات إما بدلالة الحجم النوعى أو بدلالة الكثافة.

ج- قياس التغير فى المحتوى الحرارى:

لدرجة الأنتظام فى البوليمر تأثير ملحوظ على الحرارة النوعية لذلك فإن الحرارة النوعية للبوليمر المتبلور تختلف عن الحرارة النوعية للبوليمر غير المتبلور ولذا يمكن التعبير عن درجة التبلور بدلالة التغير فى المحتوى الحرارى.

د- أطياف الأشعة تحت الحمراء:

فى بعض البوليمرات المتبلورة تظهر فى طيف إمتصاص الأشعة تحت الحمراء حزم جديدة غير موجودة فى طيف امتصاص البوليمر غير المتبلور. ويعود سبب ظهور هذة الحزم الأمتصاصية إلى تشوة زوايا بعض الأواصر فى البوليمر والوضعيات الفراغية التى تنتظم بها هذة السلاسل البوليمرية. ويوجد عدد من الطرق الأخرى غير المباشرة لتعيين درجة التبلور مثل تعيين معامل الأنكسار، وقابلية امتصاص البوليمر للماء، وهى مألوفة الأستعمال مع البوليمرات المستخدمة فى إنتاج الألياف الصناعية، ولذا فإن امتصاص الماء يتم من قبل الجزء غير المتبلور من البوليمر لذلك يمكن أتخاذة كمقياس لدرجة التبلور.

نظريات التبلور فى البوليمرات:

أ- نظرية الأجواء الوهاجة Fringed micelle theory:

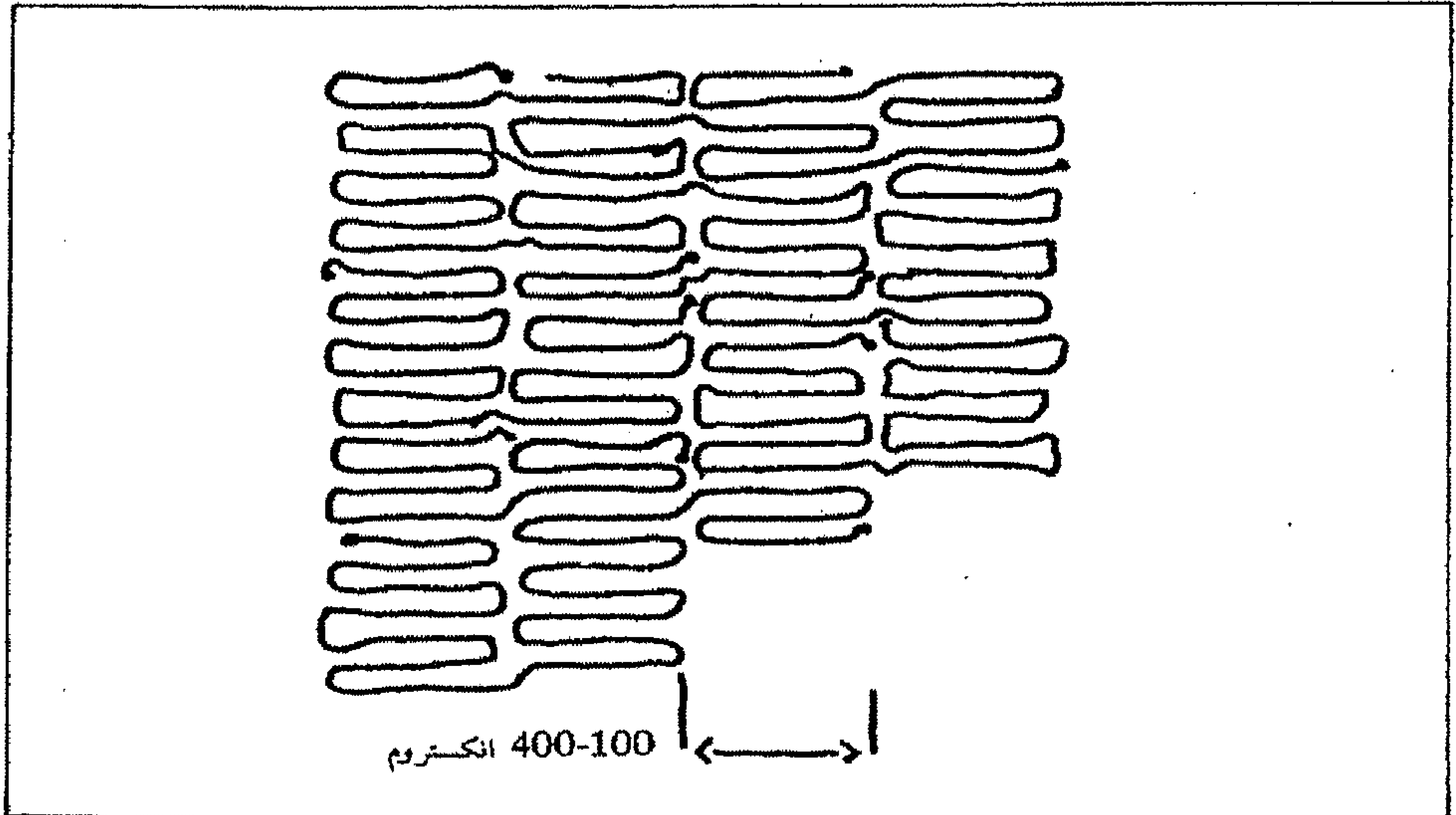
عند فحص بعض البوليمرات المتبلورة تحت المجهر يلاحظ وجود أجواء بلورية تعكس الضوء الساقط عليها وتكون هذة الأجواء البلورية مدفونة فى البوليمر غير المتبلور. ولقد فسرت هذة الظاهرة بأن جزيئات البوليمر تشترك فى تكوين تراكيب منتظمة بلورية، إذ يمكن أن تشترك السلسلة البوليمرية الواحدة فى تكوين أكثر من تركيب بلورى واحد،

وقد استدل على ذلك من قياسات تشتت الأشعة السينية إذ تم حساب هذة الأجواء البلورية ووجد بأنها أصغر من أبعاد أطوال السلاسل البوليمرية. وهذا يعنى أن أى من هذة الأجواء البلورية ناتج عن اشتراك عدد من أجزاء السلاسل البوليمرية. ويمكن بواسطة هذة النظرية تفسير العديد من الملاحظات التجريبية، منها على سبيل المثال، كثافة البوليمر الكلية تكون أقل من كثافة البوليمر التى يمكن حسابها من أبعاد الوحدة البلورية، وهذا يعود إلى وجود جزء من البوليمر بشكل غير متبلور، وعلى هذا الأساس يمكن تفسير سبب انصهار البوليمر ضمن مدى معين من درجات الحرارة.

شكل رقم (101) مخطط يوضح كيفية تكوين التراكيب البلورية المنتظمة حسب نظرية الأجواء الوهاجة.

ب- نظرية السلاسل المطوية:

تنشأ التراكيب المنتظمة أو البلورية فى بعض البوليمرات الخطية من أنطواء السلاسل البوليمرية على بعضها أو على نفسها كما هو موضح بالشكل التالى:



شكل رقم (102) مخطط يوضح كيفية تكوين التراكيب البلورية.

وطبقاً لهذا المفهوم يمكن للسلسلة البوليمرية الواحدة أن تكون عدداً من الطيات، ويبقى باقى السلسلة بشكل غير متبلور، أو أن تشترك عدد من السلاسل البوليمرية فى تكوين هذة الطيات المتراصة مكونة التراكيب البلورية. وتتكون هذة التراكيب البلورية سواء عند تبريد محاليل البوليمرات المخففة، أو عند تبريد مصهوراتها. إن الطية الواحدة قد تحتوى على أكثر من وحدة تركيبية واحدة، ويعتمد طول هذة الطيات على درجة حرارة التبلور والتاريخ الحرارى للبوليمر.

طرق تبلور البوليمرات:

يمكن زيادة نسبة التبلور فى بعض البوليمرات، أو حث البوليمرات الأخرى على التبلور بعدة طرق تعتمد على زيادة حرية حركة السلاسل البوليمرية.

أ - البلورة بواسطة الأحماء عند درجات حرارية أقل من درجة انصهار البوليمر:

يساعد تسخين البوليمر لدرجات حرارة مرتفعة على زيادة قابلية السلاسل البوليمرية على الحركة وبالتالى تزيد من قابليتها للتبلور، ولذلك تستخدم هذة الطريقة لزيادة درجة تبلور البوليمرات. وتعتمد زيادة نسبة التبلور على زمن الأحماء، وكذلك على درجة حرارة الأحماء المستخدمة فى هذة الطريقة. ولكل بوليمر درجة حرارة إحماء يتبلور عندها البوليمر بسرعة أكبر نسبياً. إن معدل الزيادة فى درجة التبلور تكون عالية فى البداية ثم تقل تدريجياً بمرور الزمن. ويحدث تبلور البوليمرات بشكل عام عبر مراحل متعددة تبدأ بمرحلة تكوين النويات، وهذة بدورها تنمو لتكون تراكيب بلورية على هيئة أقراص صغيرة spherulites وأخيراً تتراص الأقراص البلورية على هيئة صفائح متراصة lamellae.



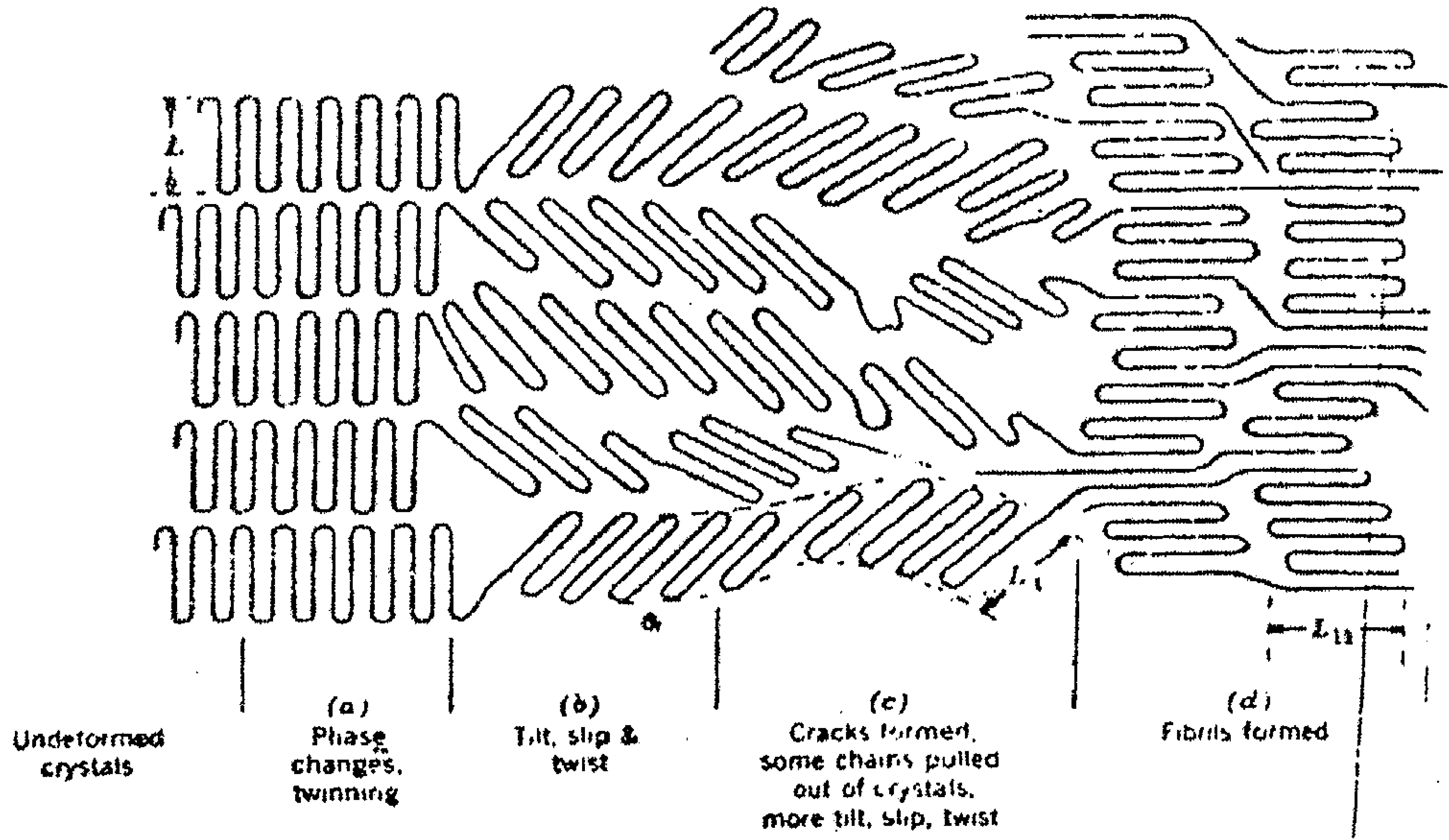
شكل رقم (103) أشكال التراكيب البلورية القرصية التى تكون عند تبلور البولى إيثيلين.

وتستخدم هذة الطريقة فى زيادة درجة تبلور بعض البوليمرات المكونة للألياف الصناعية مثل النايلون والبولى أسترات، وذلك بتسخينها عند درجة حرارة الإحماء المناسبة التى تقع عادة بين درجة حرارة الأنتقال الزجاجى وبين درجة انصهار البوليمر البلورية. ويلاحظ أن سرعة التبلور تكون بطيئة عند درجات الحرارة المنخفضة نسبياً وذلك لتقيد حركة السلاسل البوليمرية، إلا انها تزداد تدريجياً إلى أن تبلغ ذروتها، ثم تبدأ سرعة التبلور بالإنخفاض عند أقتراب درجة حرارة الإحماء من درجة انصهار البوليمر، لأن ذلك يؤدى إلى انصهار التراكيب البلورية الصغيرة التى تسلك عادة كنويات لتكوين التراكيب البلورية الكبيرة.

ب- التبلور بواسطة السحب البارد: cold drawing crystallization

عند تعريض شريط من البوليمر إلى قوة سحب فإن السلاسل البوليمرية المتوزعة فى هذا الشريط بشكل عشوائى غير منتظم تنتظم بإتجاة محور السحب، وبذلك يتكون نوع من التراكيب البلورية المنتظمة، وهذة من الظواهر المألوفة فى بعض أنواع المطاط. أما عندما يكون البوليمر محتوياً على تراكيب بلورية منتظمة وعند تسليط قوة سحب عليها فإن هذة التراكيب البلورية تتظم وتتوجة بإتجاة محور السحب. وتؤدى هذة العملية بدورها

إلى زيادة درجة التبلور فى البوليمر. إن هذة الطريقة متبعة فى زيادة درجة البلورة فى الألياف الصناعية والرقائق، إذ يجرى توجية هذة التراكيب البلورية البلورية المنتظمة بإتجاة محور الألياف مما يزيد من قوتها ومتانتها.



شكل رقم (104) مخطط يوضح كيفية توجية التراكيب البلورية المنتظمة فى الألياف عند تعرضها للسحب.

ج - التبلور بتأثير بعض المذيبات المسببة لتشقق البوليمر تحت الأجهاد:

لبعض المذيبات العضوية تأثير بليغ على بعض البوليمرات، وعند ملامسة هذة البوليمرات لبعض المذيبات المسببة للتشقق تظهر فيها تشققات صغيرة قد تكون سبباً فى تمزق البوليمر عند تعرضة إلى إجهاد، وتعتبر هذة الظاهرة من عيوب بعض البوليمرات مثل البولى كربونات والبولى سلفونات والبولى ستيرين وغيرها. ويصاحب هذة الظاهرة تكوين تراكيب بلورية فى البوليمر، ويعتقد بأن السبب فى ذلك هو أنتشار المذيب إلى داخل البوليمر مذيباً للجزيئات الصغيرة ومؤدياً لزيادة حركة السلاسل البوليمرية، التى يصبح

بمقدورها أن تترتب فى هيئة تراكيب بلورية منتظمة. وتختلف المذيبات العضوية من حيث شدة تأثيرها على البوليمرات، ومن الأمثلة على هذة المذيبات: الكحولات، الكيتونات، الأسترات، ورابع كلوريد الكربون.

حركية تبلور البوليمرات: يعتمد تكوين التراكيب البلورية من مصهور البوليمر أعتماداً كلياً على لزوجة المصهور. فعندما تنخفض درجة حرارة المصهور تزداد لزوجة مصهور البوليمر زيادة كبيرة، ونتيجة لذلك تتباطأ حركة انتقال الجزيئات أو السلاسل البوليمرية داخل المصهور، وعلية فإن سرعة تكوين النويات الجديدة للتراكيب البلورية تكون بطيئة جداً، ونتيجة لذلك فإن الجزيئات أو السلاسل البوليمرية تتجمد فى مواقعها مكونة بوليمر غير متبلور(بوليمر زجاجى)، وبالتالى فإن التبريد المفاجىء عادة يمنع أو يحد من تكون التراكيب البلورية فى البوليمر، لأن سرعة التبريد تكون عالية لاتسمح للنويات بالنمو لتكوين تراكيب بلورية أكبر حجماً، أما تبريد المصهور بشكل تدريجى وببطء فيساعد على تكوين ونمو التراكيب البلورية. إن المواد البلورية القادرة على التبلور والتى لها درجة انصهار محددة يكون لها فى مصهوراتها عند أى درجة حرارة معينة مجموعة من السلاسل البوليمرية، أو أجزاء منها درجة محددة من الأنتظام أو التقارب بسبب القوى بين السلاسل. فعندما تنخفض درجة الحرارة دون درجة انصهارها تبدأ الأجزاء المتكتلة من السلاسل بالنمو وإضافة المزيد من السلاسل أو الجزيئات المجاورة إلى الهيكل البلورى، وبذلك ينمو الهيكل البلورى إلى أقراص صغيرة، ثم إلى صفائح بلورية ويسمى ذلك النمط من التبلور بالتبلور المتجانس. غير أن هناك نمط أخر من التبلور ناتج عن وجود دقائق صلبة صغيرة بمثابة شوائب صلبة فى مصهور البوليمر، وتقوم هذة الشوائب الصلبة بدور النويات وبذلك تكون سرعة نمو وتكوين التراكيب البلورية أكبر بكثير مما فى التبلور المتجانس الذى يحتاج إلى فترة زمنية محددة بهدف تكوين النويات ويسمى هذا النمط من التبلور بالتبلور غير المتجانس. وتتغير نسبة البلورة مع زمن التبلور ولاتكتمل عملية التبلور إلا بعد فترة طويلة نسبياً. وتزداد سرعة التبلور مع إنخفاض درجة حرارة المصهور إلى أن تبلغ نهايتها العظمى ثم تبدأ فى الأنخفاض بسبب تقيد حركة السلاسل

البوليمرية، أو عندما تصبح عملية التبلور معتمدة على انتشار أجزاء السلاسل البوليمرية وليس نتيجة لأنتقالها.

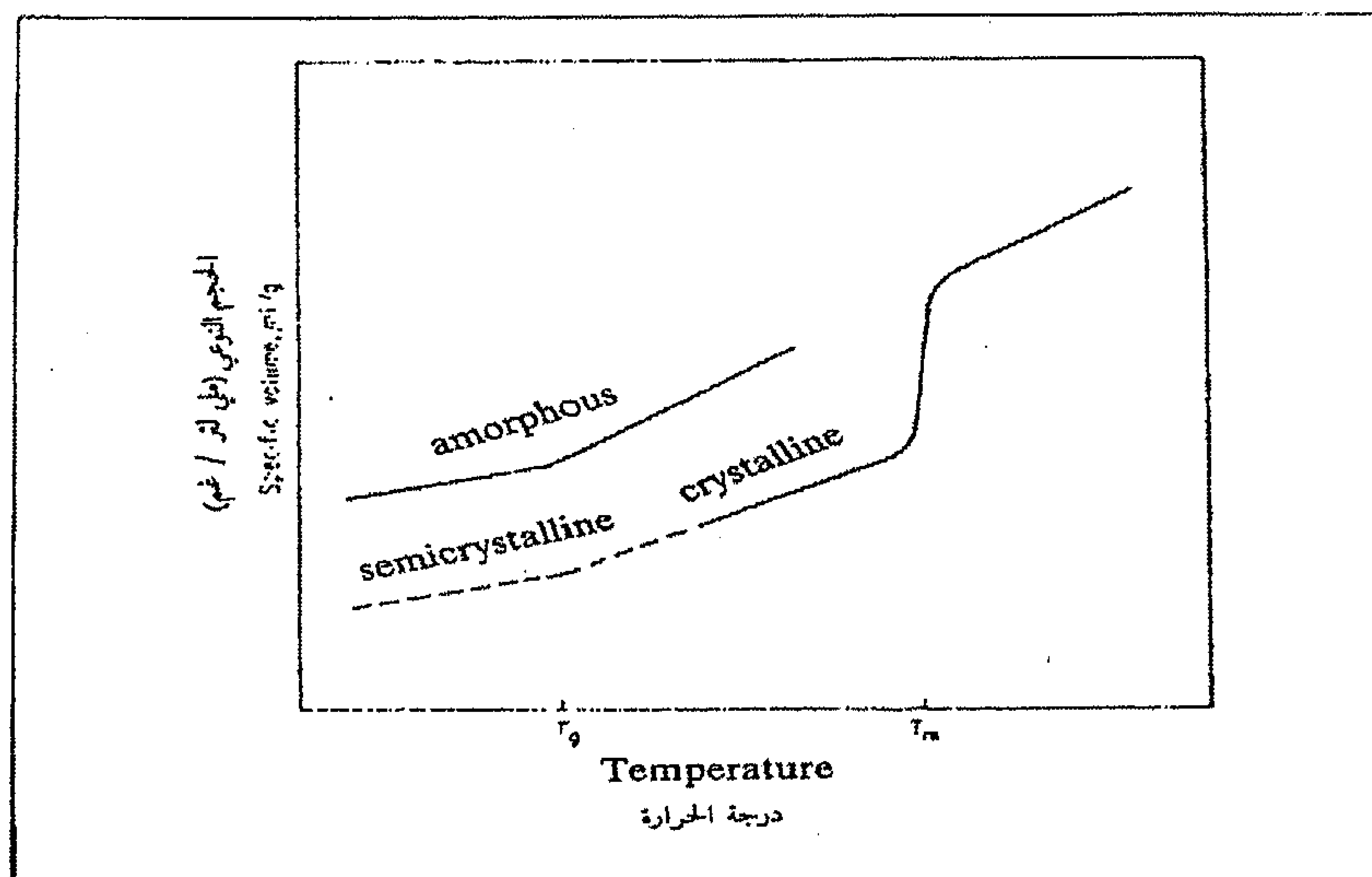
الحالة الزجاجية والبوليمرات غير المتبلورة:

يمكن استخدام مصطلح البوليمرات الزجاجية للتعبير عن البوليمرات غير المتبلورة amorphous (العشوائية)) التى لاتظهر أية درجة من التبلور عند فحصها بالأشعة السينية. غير أن ذلك لاينفي وجود تراكيب منتظمة صغيرة جداً بين أجزاء السلاسل البوليمرية. وبعضها لة أهمية صناعية فى الوقت الحاضر مثل البولى ستيرين وبولى كلوريد الفينيل والبولى كربونات وأسترات السليولوز وبولى أوكسيد الفينيلين وبولى ميثيل ميثا أكريلات والبولى أكريلونيتريل. وتمتاز البوليمرات الزجاجية ببعض الخواص المرغوبة مثل الشفافية وسهولة التصنيع. ولقد وضعت العديد من النظريات بهدف تفسير الحالة الفيزيائية لهذة البوليمرات.

نظريات الحالة الزجاجية فى البوليمرات غير المتبلورة:

تتكون البوليمرات الزجاجية(غير المتبلورة) عند تبريد مصهورات هذة البوليمرات بسبب الزيادة الكبيرة فى لزوجة المصهور عند إنخفاض درجة الحرارة إلى أقل من درجة الأنصهار، وفى هذة الحالة تتغير حركة السلاسل فإذا كانت سرعة تكوين ونمو التراكيب البلورية بطيئة عندئذ تتجمد السلاسل البوليمرية فى وضعيتها الموجودة فى الحال السائلة، وبذلك يتحول البوليمر إلى حالة زجاجية غير متبلورة. أما بالنسبة للبوليمرات شبة المتبلورة فهى تحتوى بدورها على نسبة معينة من البوليمر بحالة متبلورة تاركاً بقية البوليمر بحالة غير متبلورة. وهذة الظاهرة موجودة حتى مع البوليمرات المتبلورة، غير أن نسبة الجزء المتبلور تكون أكبر من الجزء الموجود بالحالة الزجاجية. وعندما تنخفض درجة حرارة المصهور وتتقيد حركة الجزيئات بسبب الزيادة الفائقة فى لزوجة المصهور، وتبقى حرية الحركة فى البوليمر الزجاجى (السائل المتجمد) مقصورة على المجموعات المعوضة ونهايات سلاسل البوليمر، غير أن البوليمر يبقى مرناً إلى أن تبلغ درجة الحرارة مايسمى بدرجة

الأنتقال الزجاجى وهى درجة الحرارة التى يحدث عندها تغيرات ملحوظة فى صفات البوليمر الزجاجى الفيزيائية والميكانيكية، مثل تغير الحجم النوعى والسعة الحرارية والحرارة النوعية وعامل المرونةelastic modulus وغيرها.



شكل رقم (105) مخطط يوضح كيفية تغير الحجم النوعى مع درجة الحرارة، وخاصة عند درجة الأنتقال الزجاجى ودرجة الأنصهار البلورية عند التبريد المفاجىء للمصهور.

ويلاحظ من الشكل أن لسرعة التبريد تأثير كبير على نوع البوليمر الناتج ، فإذا كان التبريد بطيئاً جداً فإن ذلك قد يفسح المجال للسلاسل البوليمرية بالحركة الموضعية وترتيب نفسها على هيئة تراكيب بلورية.

درجة الأنتقال الزجاجى: Glass-Transition Temperature

تكون معظم البوليمرات إما بوليمرات غير متبلورة(زجاجية) أو تحتوى على مناطق غير متبلورة حتى ولو كانت من البوليمرات المتبلورة. ومن خصائص الحالة الزجاجية فى البوليمرات تغير صفاتها الميكانيكية والفيزيائية عند درجة حرارة معينة تسمى درجة الأنتقال الزجاجىTg وهى درجة الحرارة التى يتحول عندها البوليمر من مادة زجاجية صلبة قوية إلى مادة مرنة جلدية، و فوق درجة الأنتقال الزجاجى يكون البوليمر ليناً

ومرناً. ويكون البوليمر عند درجة الحرارة هذة إما فى الحالة المطاطية أو على هيئة سوائل عالية اللزوجة. وتتغير خواص البوليمر الميكانيكية تغيراً كبيراً عند درجة الأنتقال الزجاجى، على سبيل المثال، يقل معامل المرونةelastic modulus حوالى 1000 مرة عندما ترتفع درجة الأنتقال فوق درجة الأنتقال الزجاجى، ولهذا السبب تعتبر درجة الأنتقال الزجاجى من أهم الخصائص الفيزيائية للبوليمرات من حيث أعتماد الخواص الميكانيكية للبوليمرات عليها، حيث تحدث تغيرات كبيرة فى العديد من الثوابت الفيزيائية عند درجة الأنتقال الزجاجى منها معامل التمدد الحرارى، والسعة الحرارية، ومعامل الأنكسار، والتضاؤل الميكانيكى، وسلوك الرنين المغناطيسى، والخواص الكهربية وغيرها. وتتصف البوليمرات المطاطية أو المرنة بأن درجة أنتقالها الزجاجية تقع تحت درجة الحرارة الطبيعية، ولهذا السبب تتصف بالمرونة، بينما تكون درجة الأنتقال الزجاجى للبوليمرات الهشةbrittle والصلدةrigid فوق درجة حرارة الغرفة. ولاتعتبر درجة الأنتقال الزجاجى أنتقالاً حقيقياً من الرتبة الأولى ويعود سبب ذلك إلى عدم تغير الحالة الفيزيائية للبوليمر قبل وبعد هذة الدرجة الحرارية، بينما نلاحظ أن درجة الأنصهار البلورية تعتبر أنتقالاً حقيقياً من الرتبة الأولى لأنها تتضمن تغير فى الطور الفيزيائى عندما يتحول البوليمر من صلب متبلور إلى مصهور سائل لزج.

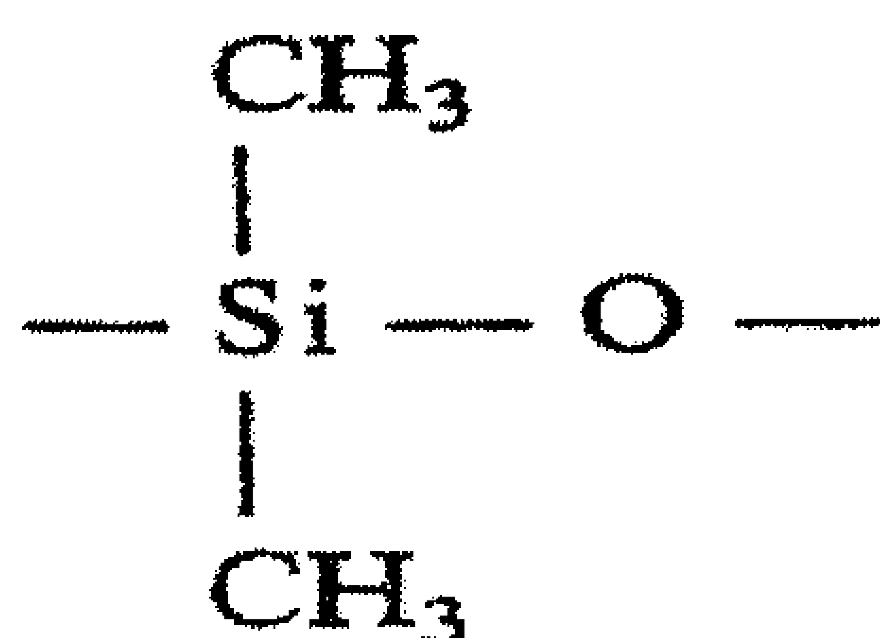
العوامل المؤثرة على درجة الأنتقال الزجاجى للبوليمرات:

هناك كثير من العوامل التى تؤثر على Tg يعتمد البعض منها على التركيب الكيميائى وتعتمد الأخرى على بنية السلاسل البوليمرية.

1 - **العوامل المعتمدة على التركيب الكيميائى:**

أ- صلادة السلاسل البوليمرية ومرونتها:

يعمل وجود المجموعات المعوضة او الأواصر الكيميائية على زيادة مرونة السلاسل البوليمرية وخفض درجة الأنتقال الزجاجى. ومن أمثلة ذلك التراكيب الأليفاتية، الأرتباطات الإيثيرية ومجموعات أخرى مثل:



ويؤثر وجود مجموعات أليفاتية معوضة على سلسلة البوليمر على Tg وكلما ازداد طول السلسلة الأليفاتية المعوضة كلما أنخفضت Tg.

ب- المجموعات الصلدة: يؤدى وجود مجموعات صلدة مثل التراكيب الأروماتية المعوضة ومجموعات البيوتيل الثلاثية إلى زيادة درجة الأنتقال الزجاجى للبوليمر، كما أن وجود مجموعات معوضة معوقة على سلسلة البوليمر تخفض من Tg.

ج- قطبية البوليمر: إن لقطبية السلاسل البوليمرية وكثافة طاقة التماسك cohesive e-ergy تأثير كبير على Tg حيث تزداد بزيادة قطبية البوليمر وزيادة طاقة التماسك

د- تناظر السلسلة البوليمرية: تزداد Tg للبوليمرات كلما قل تناظر البوليمر حيث يلاحظ ان البوليمرات المتناظرة يكون لها Tg أقل من البوليمرات غير المتناظرة.

و- الأعاقة الفراغية: تزداد درجة الأنتقال الزجاجى للبوليمر بوجود المجموعات المسببة للأعاقة الفراغية للسلاسل البوليمرية.

2 - **العوامل التركيبية المؤثرة:** يوجد عدد من العوامل التركيبية المؤثرة على درجة الأنتقال الزجاجى للبوليمرات ومن أهمها مايلى:

أ- الوزن الجزيئى: للوزن الجزيئى للبوليمرات تأثير ملحوظ على Tg.

ب- التشابك: تزداد Tg بزيادة درجة تشابك البوليمرات لأن عملية التشابك تقيد حركة السلاسل، وتستغل هذة الفكرة تكنولوجياً فى زيادة Tg لبعض البوليمرات كما هو الحال فى تقسية المطاط بعملية الفلكنة حيث ترتفع Tg للبوليمر كلما أزدادت درجة التشابك كما هو الحال مع بعض راتنجات الفينول فورمالدهيد، وراتنجات الأيبوكسى حيث تزداد Tg تدريجياً مع زيادة درجة التشابك إلى درجة قد تصبح Tg للبوليمر اعلى من درجة تفككة.

ج- البلمرة المشتركة Co-Polymerization: إن درجة الأنتقال الزجاجى للكوبوليمرات تتوسط بين Tgلكلا نوعى البوليمرين المتجانسين المتكون منها البوليمر.

د- درجة التفرع: تقل درجة الأنتقال الزجاجى بزيادة درجة التفرع فى البوليمرات. ويعود سبب ذلك إلى أن زيادة درجة التفرع تؤدى إلى زيادة عدد نهايات السلاسل وبذلك يزداد الحجم الحر الموجود عند هذة النهايات.

هـ- الملدنات(الملينات): تعتبر الملدنات سوائل ذات درجات غليان مرتفعة نسبياً، وهى تضاف إلى البوليمرات بغرض خفض درجة انتقالها الزجاجية وزيادة الصفات المطاطية فى البوليمر، كما أن لها قدرة على خفض لزوجة مصهور البوليمر وهذة الخاصية هامة جداً عند تصنيع البوليمرات حيث يسهل حقن المصهور إلى القالب، أو يسهل بثقة وبذلك يمكن تصنيع البوليمر عند درجات حرارة منخفضة. ويجب أن تكون المواد الملدنة غير متطايرة وتتراوح درجة أنتقالها الزجاجية عادة مابين 50 - 150م[5]

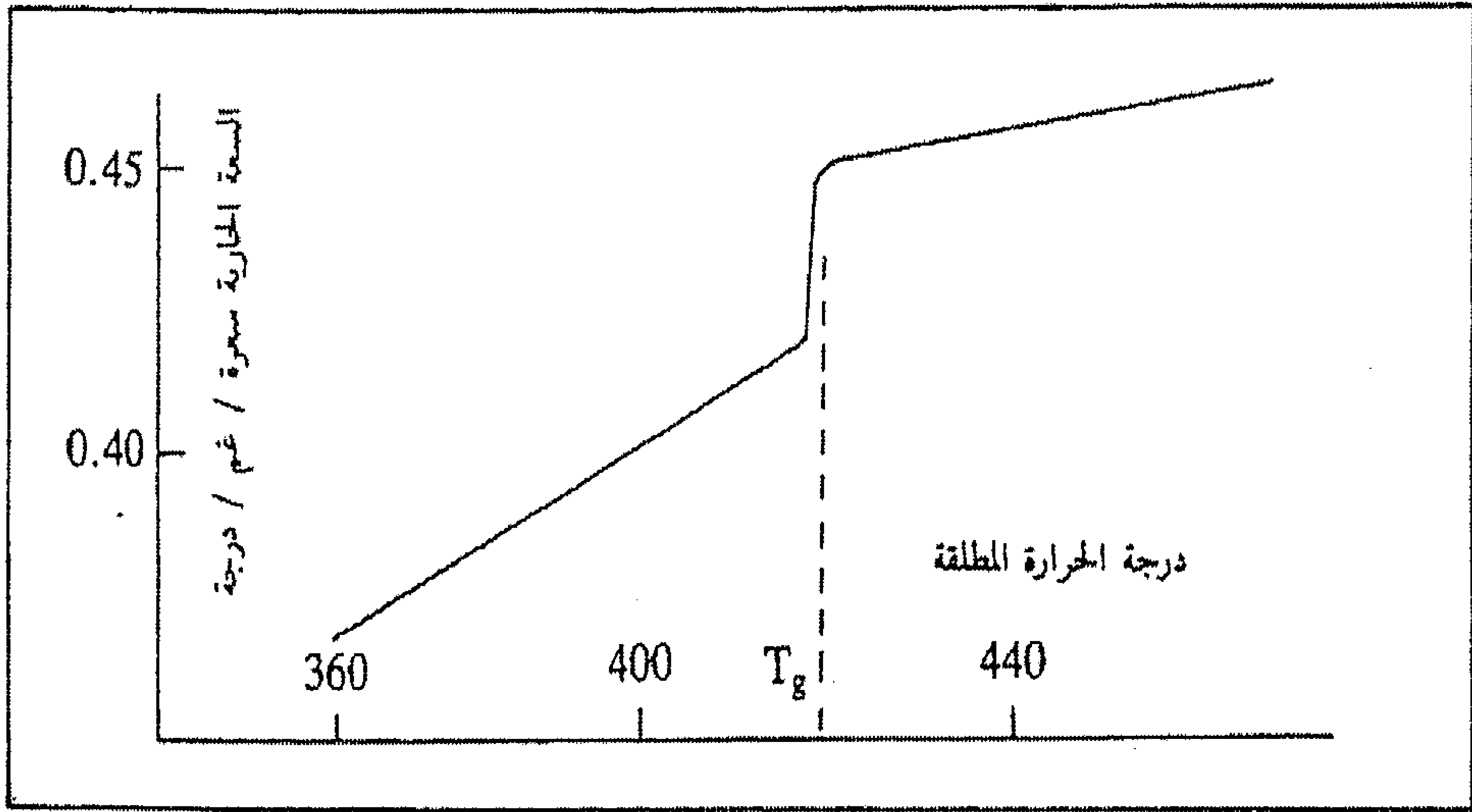
طرق قياس درجة الأنتقال الزجاجى للبوليمر:

يمكن قياس درجة الأنتقال الزجاجى للبوليمرات بالعديد من الطرق والأجهزة المتطورة، وذلك بالأعتماد على تغير إحدى خواص البوليمر الفيزيائية أو الميكانيكية أو الحرارية، ومن أهم هذة الطرق مايلى:

أ- الطرق المعتمدة على قياس الحجم النوعى للبوليمر: يستخدم لقياس الحجم النوعى أجهزة خاصة تسمى dilatometers يمكن بواسطتها قياس التغير فى الحجم بتغير درجة الحرارة حيث يحدث تغير ملحوظ فى الحجم النوعى للبوليمر عند Tg.

ب- الطرق المعتمدة على قياس تغير معامل الأنكسار مع درجة الحرارة: لقد وجد أن معامل الأنكسارrefractive index للبوليمر يتغير مع درجة الحرارة، ويكون هذا التغير كبيراً بالنسبة للبوليمرات عند درجة الأنتقال الزجاجى.

ج- الطرق المعتمدة على قياس التغير فى الحرارة النوعية: تزداد الحرارة النوعية مع زيادة درجة الحرارة ، إلا أن هذة الزيادة تكون أكبر بكثير عند درجة الأنتقال الزجاجى للبوليمر. ويعتمد قياس الحرارة النوعية على سرعة التسخين، وهناك عدد من الأجهزة المتطورة التى يمكن استخدامها لقياس الحرارة النوعية مثل differential scanning calorimetry



شكل رقم (106) تغير السعة الحرارية مع درجة الحرارة بالنسبة للبولى كربونات.

د- الطرق المعتمدة على قياس التغير فى المحتوى الحرارى: يتغير المحتوى الحرارى للبوليمرات مع تغير درجة الحرارة ويكون هذا التغير كبيراً عند درجة الأنتقال الزجاجى للبوليمر وعند درجة أنصهارة، ويستفاد من هذا التغير فى قياس كل من Tg وTm ويتم ذلك بواسطة أجهزة حرارية حساسة مصممة لهذا الغرض.

هـ- الطرق المعتمدة على قياس التغير فى الخصائص الميكانيكية للبوليمرات: يحدث تغير كبير على الكثير من خواص البوليمرات الميكانيكية عند درجة الأنتقال الزجاجى ولذلك يتخذ التغير فى بعض هذة الخصائص كوسيلة لتعيين درجة الإنتقال الزجاجى للبوليمرات. ومن أهم هذة الخصائص اللزوجة-المرونية.

الفصل السابع عشر

الخواص الميكانيكية للبوليمرات

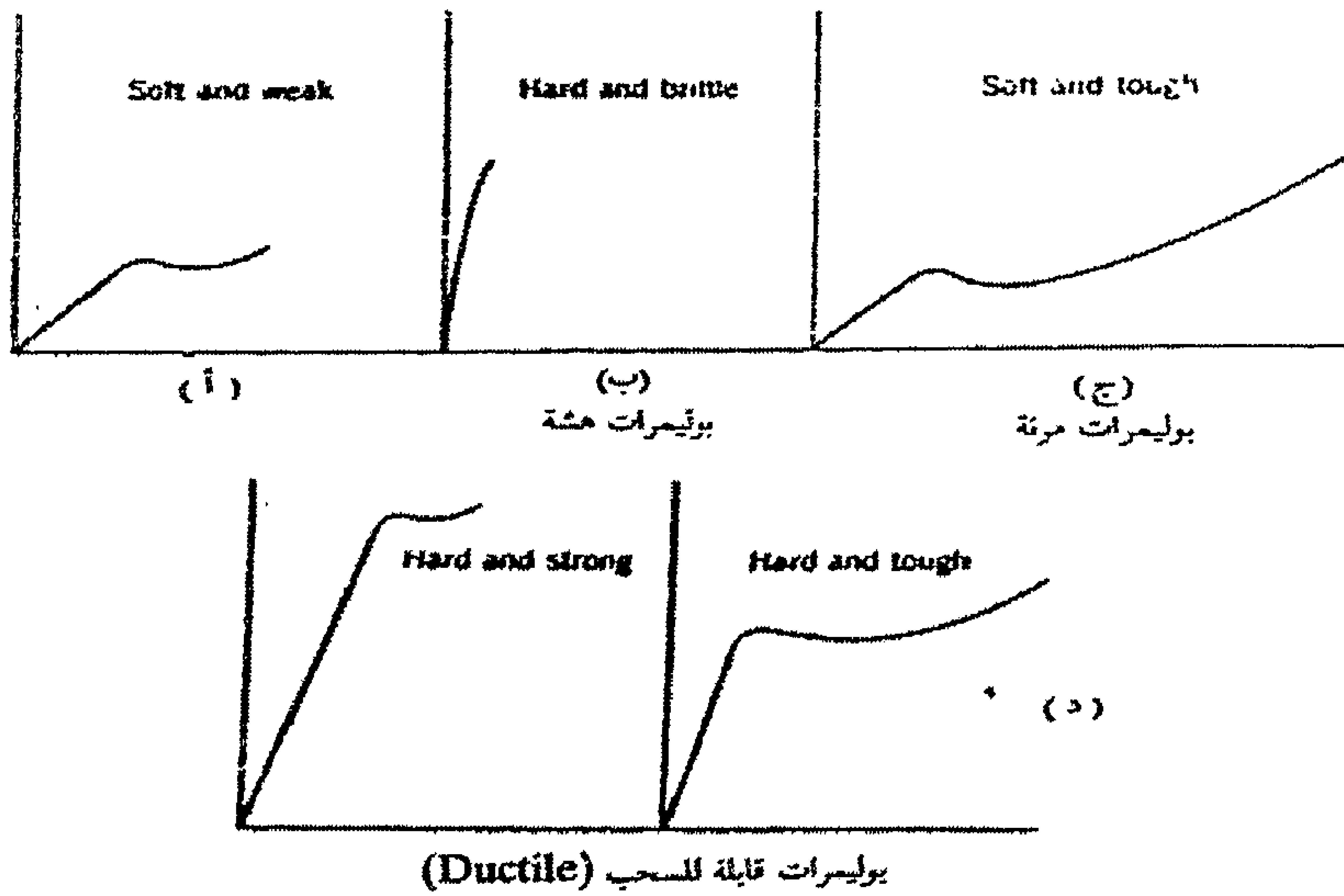
مقدمة:

تعتمد منافسة المواد البوليمرية للمواد البنائية الأخرى على خواصها الميكانيكية المرغوبة، من حيث قوتها ومرونتها، إضافة إلى سهولة تصنيعها ورخصها نسبياً، ولهذا السبب تعتبر الخواص الميكانيكية للبوليمرات من أهم خواص البوليمرات من الناحية التطبيقية. ويجب على كل من يتعامل مع مثل هذة المواد البوليمرية أن يكون ملماً ببعض المعلومات المتعلقة بالخواص الميكانيكية للبوليمرات بهدف معرفة كيفية تغيير هذة الخواص لتلائم الأستخدامات المحددة لها، بهدف إختيار الأستخدام المناسب لكل بوليمر فإن البوليمرات تغطى أستخدامات واسعة ابتداء من المواد الصمغية، ومروراً بالمواد المطاطية والمواد البلاستيكية ثم الراتنجات الحرارية، ولكل صنف من هذة الأصناف خواص معينة، وهذة الخواص ليست خواص مطلقة بل تتأثر وتعتمد على عدة عوامل متعلقة بتركيب البوليمر وعوامل أخرى بيئية. وتتضمن العوامل المرتبطة بتركيب البوليمرات المؤثرة على خواصها الميكانيكية مايلى: الوزن الجزيئى وأنتشار الوزن الجزيئى للبوليمر- التشابك والتفرع- التبلور والتركيب البلورى فى البوليمرات- البلمرة المشتركة co-polymerization- ونوع الكوبوليمرات- الملدنات plasticisers والتلدين- التوجية الجزيئى واتجاة التوجية- المواد المالئة- العوامل الكيميائية المتعلقة بالتركيب الكيميائى للبوليمر مثل الأستقطاب وخطية السلاسل وتركيب البوليمر سواء كان اليفاتى أو أروماتى ونوع القوى الجزيئية وغيرها من العوامل. ومن أهم العوامل الخارجية البيئية أو الأستخدامية التى لها تأثير بالغ على خواص البوليمر الميكانيكية مايلى: درجة الحرارة- زمن الأجهاد وسرعتة- سعة الأجهاد stress amplitude- الضغط- نوع التشوة (انسياب، شد، انضغاط، التواء) - التاريخ الحرارى للبوليمر والمعاملة الحرارية- طبيعة الظروف المحيطة. وهناك أعتماد

كبير للخواص الميكانيكية للبوليمرات على درجة الحرارة وزمن التحمل مقارنة بالمواد البنائية الأخرى الأقل تأثراً بهذين العاملين مثل المعادن، ويعود سبب هذا الأعتماد إلى طبيعة البوليمر - اللزوجة المرونية. وعند تعريض السوائل اللزجة إلى إجهاد عليها فإن الأجهاد يتلاشى على صورة حرارة، وعند رفع الأجهاد عليها تبقى فى الحالة المشوهة غير قادرة على إعادة مواصفاتها الأولية. وفى نفس الوقت فإن البوليمرات تمتاز بصفات المرونة،، أى عند فرض إجهاد ما عليها فإنها تخزن الشغل الواقع عليها فى صورة طاقة مخزونة فتسترجع الأبعاد الأولية للبوليمر بمجرد زوال الأجهاد. وعند اختيار البوليمر المناسب لأستخدامات معينة يجب دراسة مدى مقاومة البوليمر إلى أنواع الأجهاد المختلفة التى قد تتعرض لها المنتجات النهائية المصنوعة من البوليمر أثناء الأستخدام، ولهذا السبب هناك خواص ميكانيكية محددة لكل صنف من أصناف البوليمرات. وتخالف الصفات الميكانيكية المطلوب قياسها للمطاط عن مثيلاتها المصنوعة من الألياف الصناعية أو الخاصة بالبلاستيك.

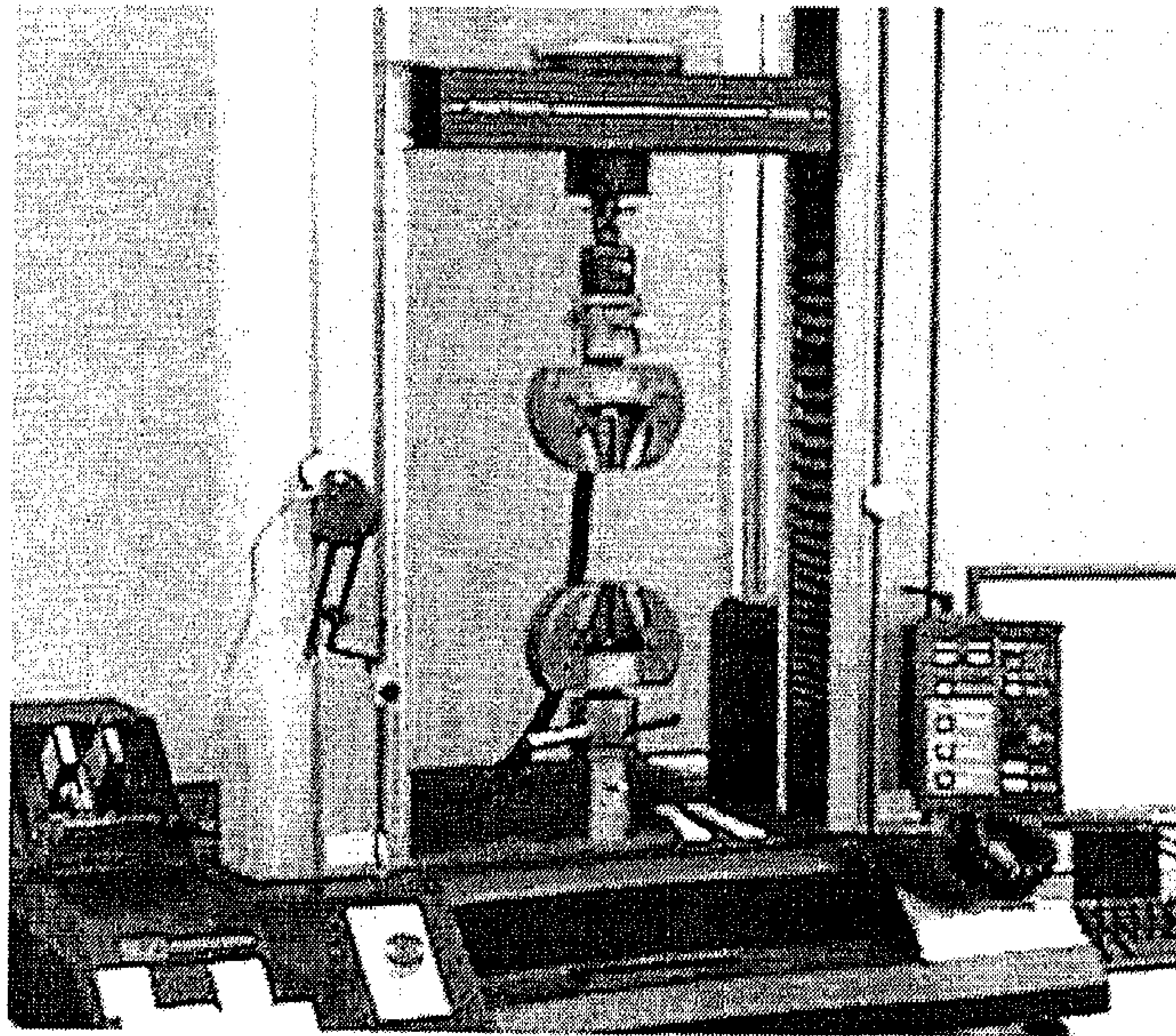
الأجهاد والتوتر: Stress-Strain

تعتبر دراسة التغير الحادث فى أبعاد البوليمر كدالة للأجهاد من الخصائص الميكانيكية الهامة لجميع البوليمرات. فعند تسليط جهد ما نموذج على عينة من البوليمر بسرعة ثابتة وقياس التشوة الحادث فى العينة إما بدلالة تغيير فى الطول أو تغيير فى المساحة فى الحجم، يمكن الحصول على سلوك البوليمر تحت تأثير الأجهاد. ومن طبيعة منحنى الأجهاد - توتر الحصول على معلومات مفيدة جداً عن خصائص البوليمر من حيث قوتة ومتانتة ومرونتة، وأقصى جهد يتحملة، وأقصى استطالة تتحملها العينة وغيرها من المعلومات الهامة. ويقصد بالأجهاد القوة على وحدة مساحة المقطع العرضى للعينة. أما التوتر فهو الأستطالة أى التغير فى الطول نتيجة للتعرض إلى الأجهاد. والأستطالة هى نسبة التغير فى الطول إلى الطول الأصلى.



شكل (107) أنواع من المنحنيات(الأجهاد والأستطالة) لبعض أصناف البوليمرات الهامة.

أ- ضعيف ولين. ب- صلد وهش. ج- لين وقوى. د- صلد وقوى.



شكل رقم (108) ماكينة قياس الشد والأستطالة

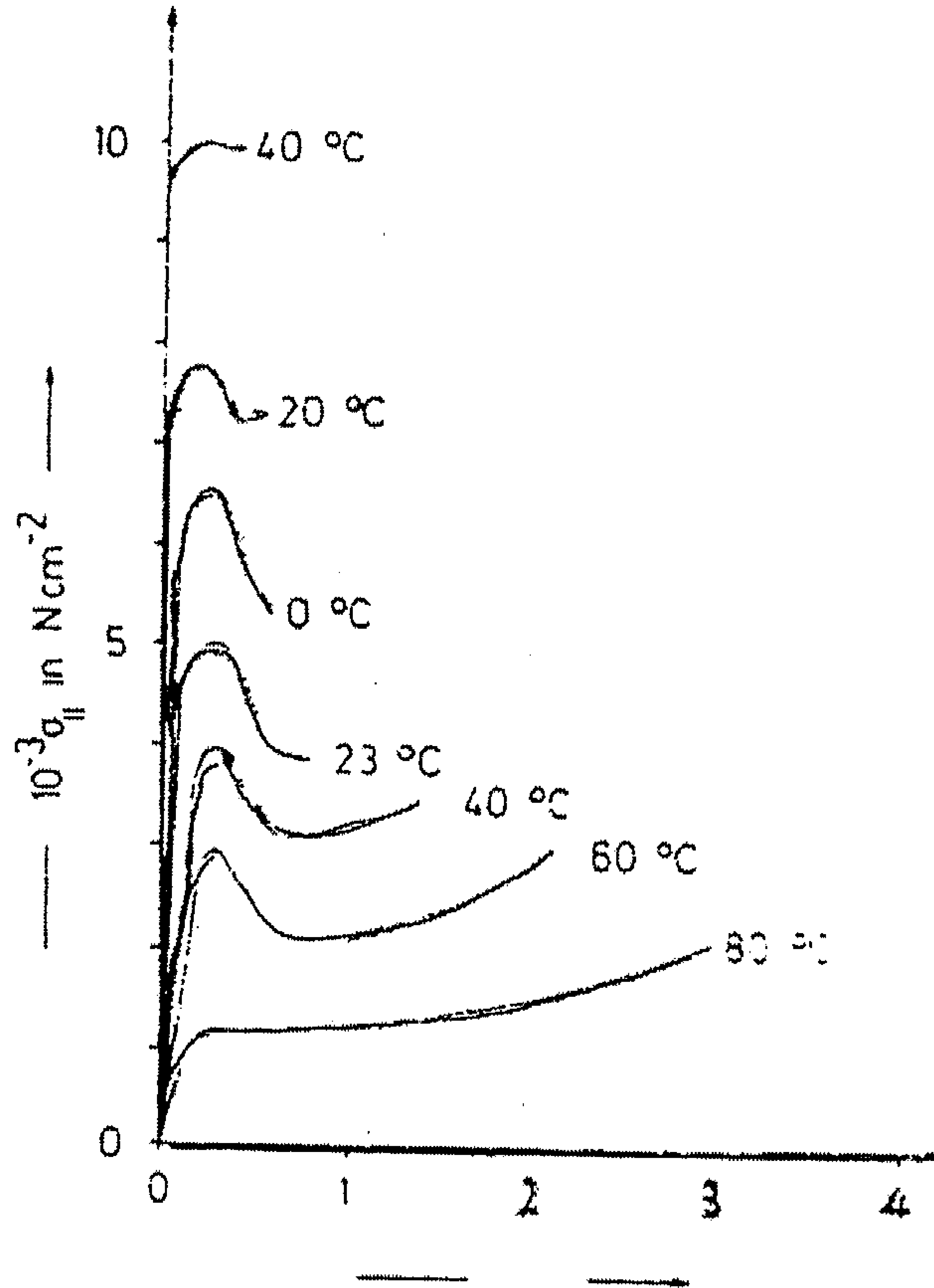
وتقسم المواد البوليمرية إلى عدة أصناف رئيسية هى:

أ- بوليمرات هشة brittle ب- بوليمرات قابلة للسحب ductile ج- بوليمرات مرنة.

ويلاحظ من المنحنيات السابقة ان الجزء الأول من المنحنى عبارة عن خط مستقيم يعبر عن المرونة والتى تتصف بها البوليمرات بشكل عام. وميل هذا الجزء من المنحنى يمثل معامل المرونةelastic modulus والذى يمثل النسبة بين الأجهاد stress والأستطالة أحد أنواع التوترstrain وضمن هذة الحدود عند إزالة الأجهاد عن العينة تسترجع أبعادها الأصلية لأن الطاقة المصروفة علية تكون مخزنة على شكل طاقة مرونة. وعند تجاوز هذا الجزء إما أن تتمزق العينة عندما يكون البوليمر هشاً، أو يوهن yields عند نقطة معينة فى العينة والتى تمثل أضعف نقطة وبذلك يقل الأجهاد، وأعلى جهد تتحملة العينة قبل أن توهن yields تسمى قوة الشدtensile yield strength وتمثل نقطة الوهن أو نقطة الخضوع نهاية السلوك المرن فى البوليمر، وبعد هذة النقطة تكون التغيرات الطارئة على البوليمر غير معكوسة، أى أنة عند إزالة الأجهاد لاتسترجع العينة أبعادها الأصلية، بل تبقى مشوهة لأن الطاقة المصروفة هنا تستهلك فى فك الأشتباك الفيزيائى بين سلاسل البوليمر، وقد تؤدى إلى كسر بعض الروابط الرئيسية فى البوليمر. وبعد نقطة الخضوعyield point تبدأ منطقة الخضوع فى العينة بالنمو على حساب طول العينة إلى أن تشمل جميع العينة الخاضعة للأجهاد، وبعد هذة المرحلة يلاحظ زيادة الأجهاد تدريجياً ويعود سبب ذلك إلى ترتيب سلاسل البوليمر فى أتجاة محور السحبorientation وبذلك تزداد قوة العينة. ومع زيادة القوة المسلطة عليها (زيادة الأجهاد) تبلغ العينة مرحلة التمزق. ويلاحظ أن البوليمرات المرنة أو المطاطية لاتعانى ظاهرة الخضوع بل يزداد طول العينة ويكون التغير فى مساحة المقطع العرضى بشكل متجانس على طول الجزء المعرض للأجهاد، إلى أن تبلغ مرحلة أقصى جهد يتحملة البوليمر المطاطى وعندئذ تتمزق العينة. وتمثل المساحة الكلية المحصورة بمنحنى الأجهاد تمثل الشغل المصروف على العينة، أما البوليمرات التى لاتعانى ظاهرة الخضوع فعند تعرض عينة منها إلى إجهاد يحدث تغير فى الطول إضافة إلى التغير الحادث فى مساحة المقطع العرضى، غير أن النسبة بين هذين التغيرين ثابتة

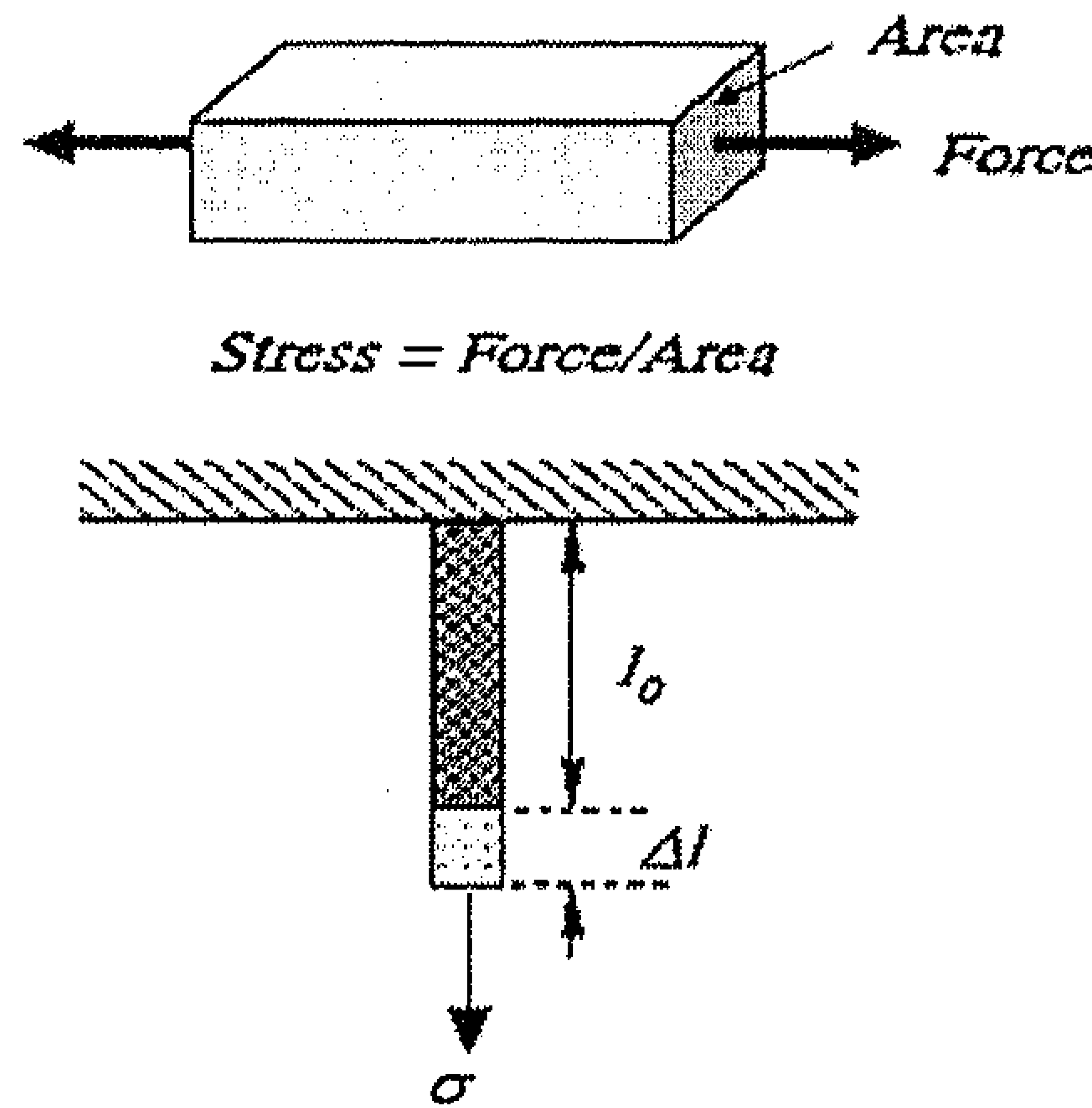
وتسمى بنسبة بويزن poissons ratio . وبشكل عام فإن معظم المواد يزداد حجمها عند تعرضها لأجهاد الشد tensile stress . ويعتمد منحنى الشد والأستطالة على عوامل منها مايتعلق بتركيب البوليمر ومنها مايتعلق بظروف إجراء الفحص مثل العوامل التالية:

أ- **درجة الحرارة:** لدرجة الحرارة تأثير كبير على منحنى الشد والأستطالة، فعند إرتفاع درجة الحرارة يتغير منحنى الشد والأستطالة بإتجاة السلوك المطاطى، وبإنخفاض درجة الحرارة يتغير المنحنى بإتجاة السلوك الهش (القصيف). ويلاحظ زيادة قوة الشد مع إنخفاض درجة الحرارة مع حدوث نقص فى الأستطالة، وانخفاض قوة الشد مع زيادة الأستطالة عند ارتفاع درجة الحرارة.

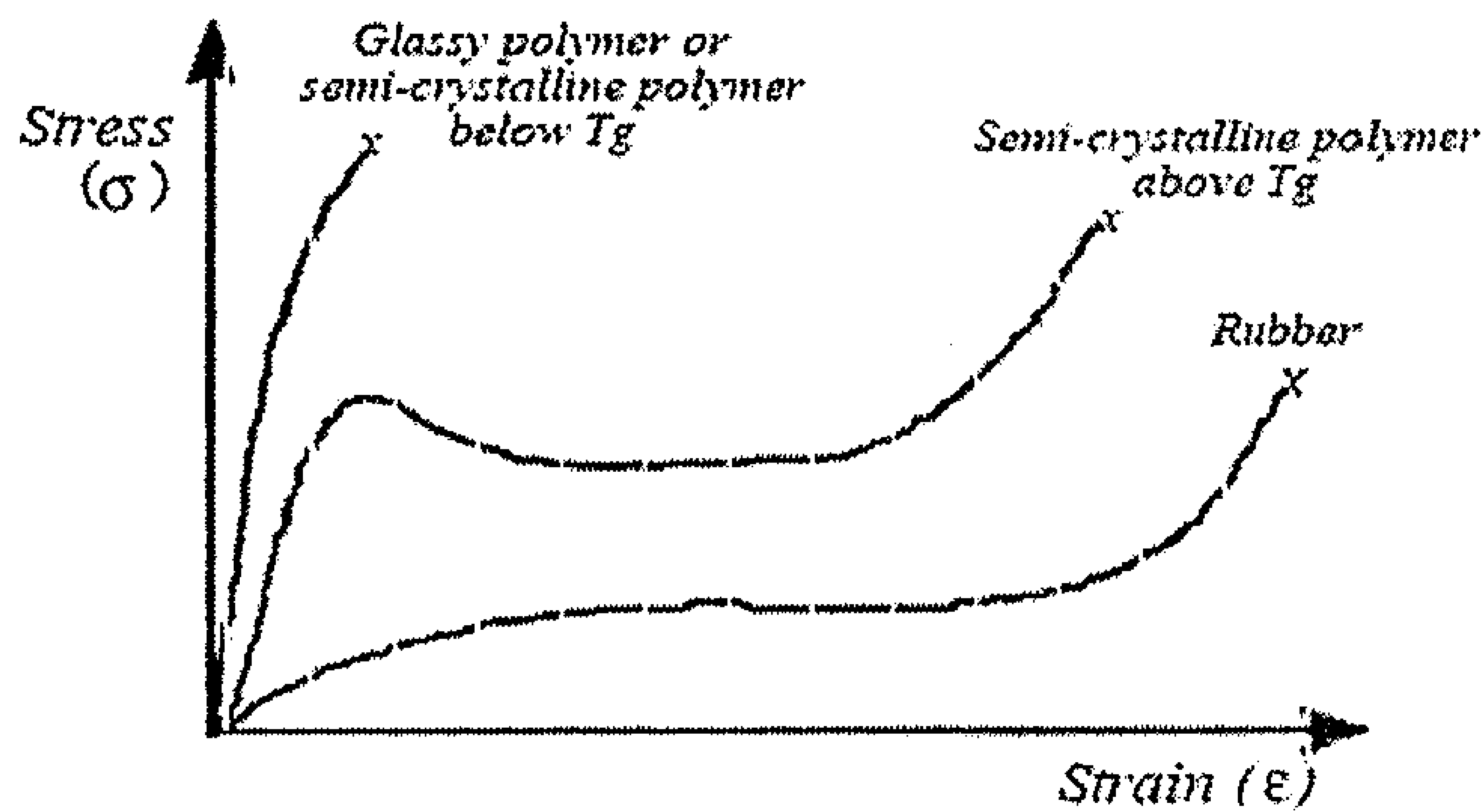


شكل رقم (109) تأثير درجة الحرارة على منحنيات الشد والأستطالة لعينة من PVC

ب- **سرعة الشد:** إن لسرعة السحب تاثير كبير على منحنى الأجهاد وعلى قوة الشد والأستطالة. وتعمل زيادة سرعة السحب strain على زيادة قوة الشد tensilestrength وتقلل من الأستطالة إلى درجة قد تؤدى غلى التمزق الهش. ويعود سبب ذلك إلى أنة عند السرعات العالية للشد لايكفى الوقت لسلاسل البوليمر للتخلص من الطاقة المصروفة عليها كإجهاد مما يؤدى إلى رفع درجة الحرارة عند نقطة معينة، ولكن عند سرعة الشد البطيئة يكون هناك وقت كاف لسلاسل البوليمر لتستنفذ الطاقة على هيئة حرارة تنتشر على مساحة أكبر من العينة، وبذلك يحدث إنخفاض لقوة الشد وزيادة الأستطالة.

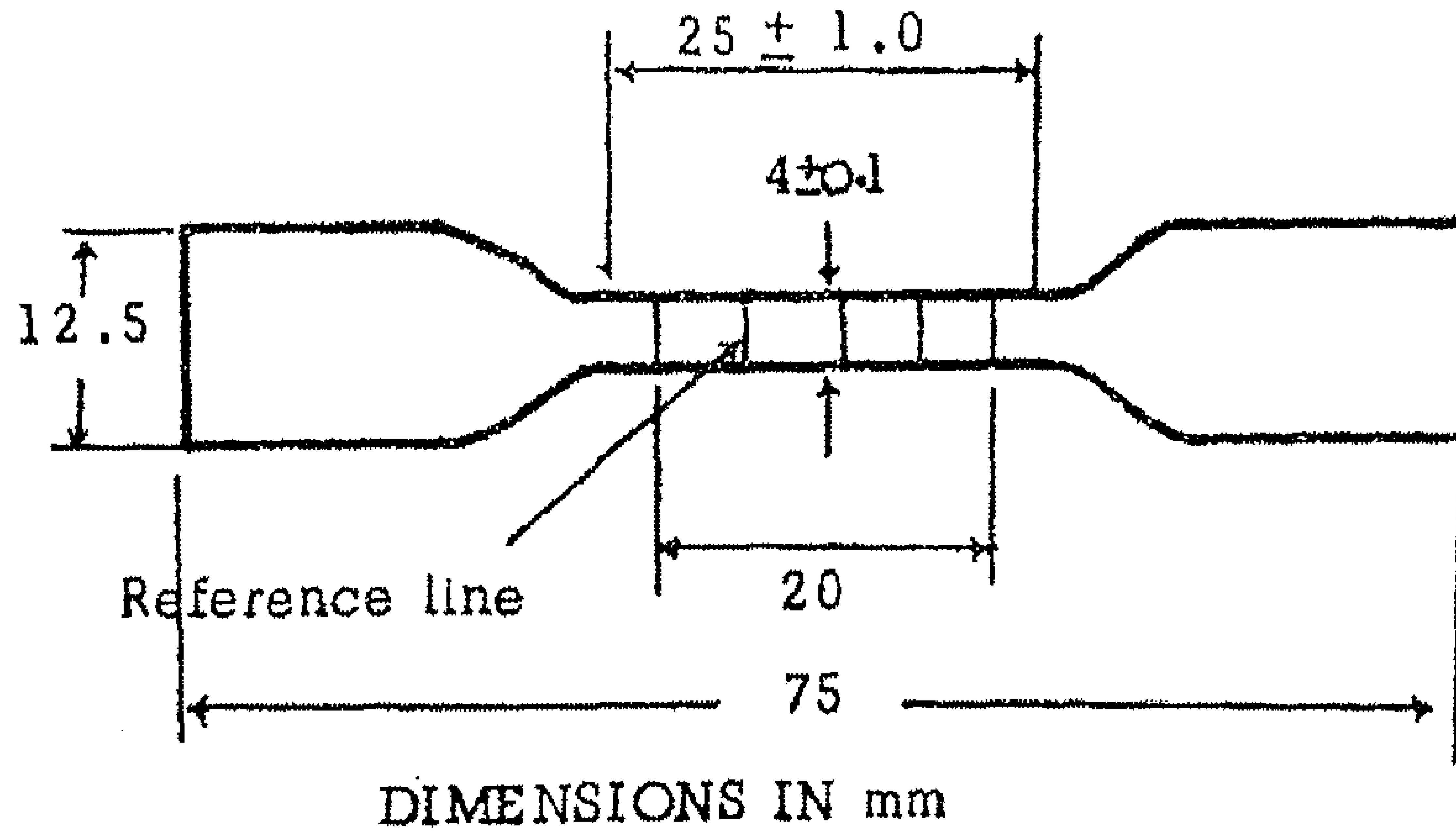


شكل (110) الشد والأجهاد.



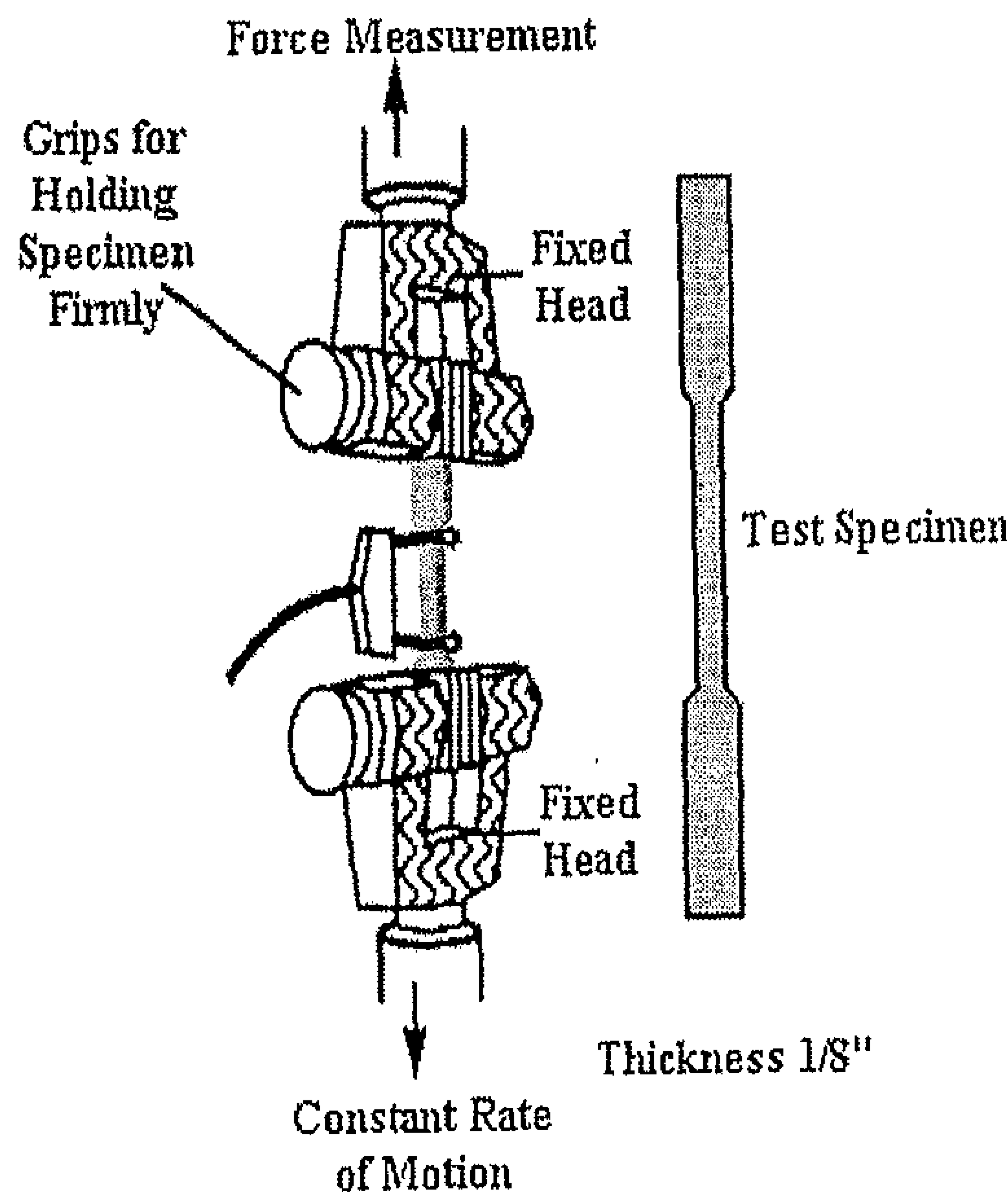
شكل (111) مخطط العلاقة بين الشد والأجهاد.

ج- **تأثير الضغط:** عند إجراء الفحص تحت تأثير ضغوط عالية يتأثر منحنى الأجهاد. ولقد وجد أن زيادة الضغط الهيدروستاتيكى حول العينة يؤثر على قوة الشد والأستطالة بزيادة الضغط الهيدروستاتيكى مما يزيد من قوة الشد ويقلل من الأستطالة. ويعود السبب إلى تقليل الحجم الحر فى البوليمر عندما يكون معرضاً لضغط هيدروستاتيكى عالى. وهناك عوامل تركيبية تؤثر على منحنى الأجهاد مثل الوزن الجزيئى. ولقد وجد أن زيادة الوزن الجزيئى للبوليمر تزيد من قوة الشد غير أن هذة الزيادة تبلغ نهاية عظمى بعدها يكون لزيادة الوزن الجزيئى تأثير خفيف على قوة الشد. ويتأثر منحنى الأجهاد بدرجة التشابك حيث أن زيادة درجة التشابك تؤدى إلى زيادة فى قوة الشد ونقصان فى الأستطالة. ويستفاد من هذة الخاصية تكنولوجياً فى تقسية المطاط لزيادة صلادتة وتقليل مرونتة، وذلك بفعل تكوين ارتباطات تشابكية فى البوليمر إما بإضافة الكبريت أو بإضافة عوامل تشابكية أخرىcrosslinking agents. ومن العوامل الأخرى المؤثرة على منحنى الأجهاد وقوة الشد والأستطالة الملدنات والكوبوليمرات. وقد وجد بأن لعملية التليين والبلمرة المشتركة تأثير كبير على منحنى الأجهاد حيث تقل قوة الشد وتزداد الأستطالة بزيادة نسبة الملدنات أو البلمرة المشتركة. أما بالنسبة للمواد المالئة فهى تقلل من الأستطالة وتزيد من قوة الشد ويعتمد ذلك على نوع المواد المالئة ونسبتها فى البوليمر. وللمعاملة الحرارية للبوليمرات غير المتبلورة تأثير واضح حيث تزداد قوة الشد عند درجات حرارة تقع دون درجة الأنتقال الزجاجى. ومن النقاط الهامة عند إجراء فحص الأجهاد والأستطالة اختير شكل العينة المستخدمة فى الفحص. ويوجد نوعان من الأشكال المتفق عليها، فإما أن تكون على هيئة شريط أو شريط ذا نهايتين نصف كرويتين.



شكل رقم (112) شكل العينات المستخدمة لأختبارت الشد والأستطالة.

ففى حالة استخدام النوع الأول من العينات يسهل حساب الأستطالة بدقة أكثر مما فى حالة استخدام النوع الثانى، إلا أن نقطة الضعف المتعلقة بها هو سهولة انزلاقها بين مواسك الجهاز clamps. أما عينات النوع الثانى يمكن التخلص من مشكلة انزلاق العينة بسبب نهايتها العريضة التى يسهل تثبيتها بواسطة المواسك.

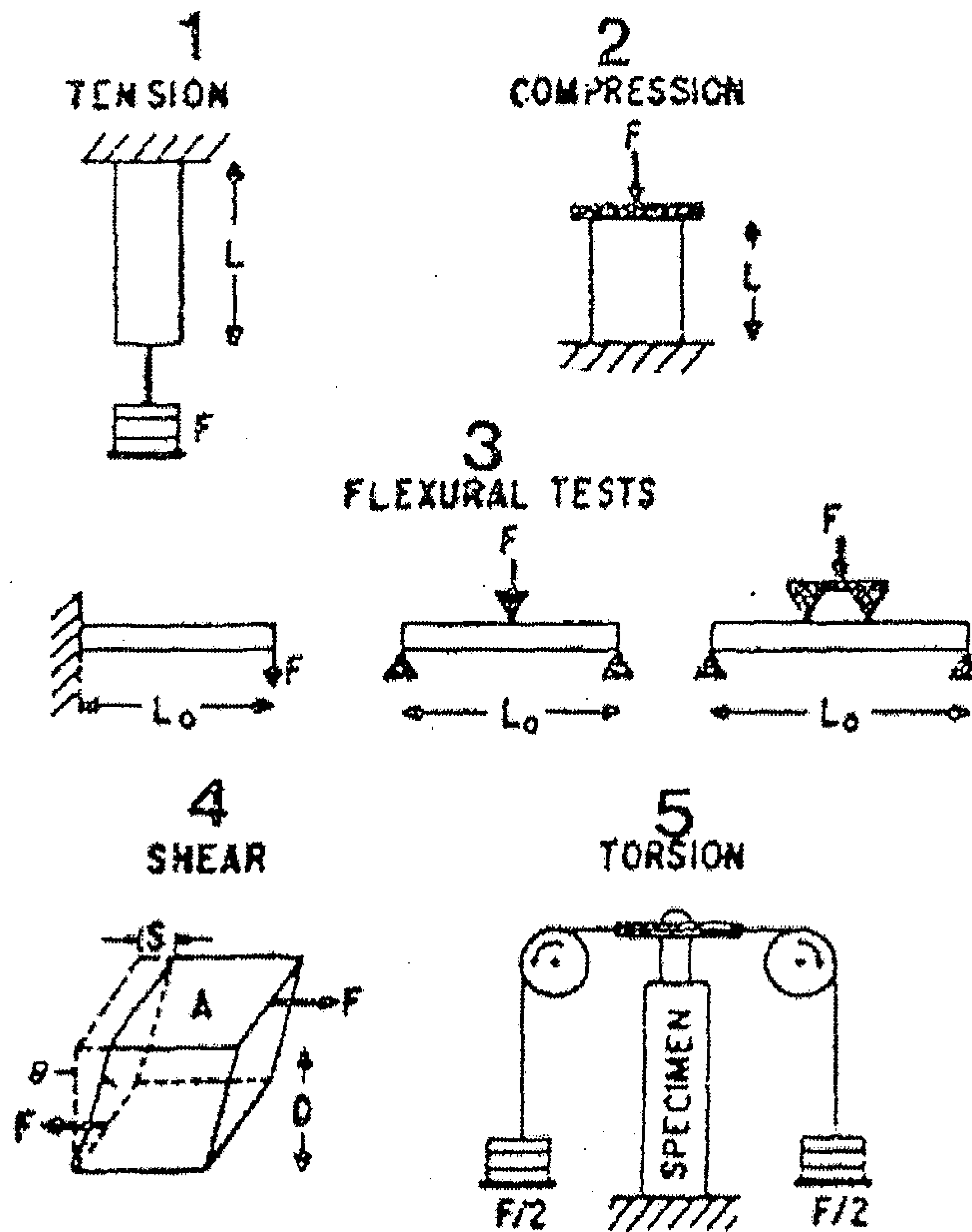


شكل رقم (113) قوابض إمساك العينات المطلوب فحصها.

وقد وجد أن هناك علاقة مباشرة بين محور التوجية أى المحور الذى تكون فية السلاسل مرتبة فى العينة. وقد وجد بأن لمحور التوجية تأثير ملحوظ على منحنى الأجهاد بشكل عام وقوة الشد والأستطالة.

الخواص الأنزلاقية (الزحف): creep properties

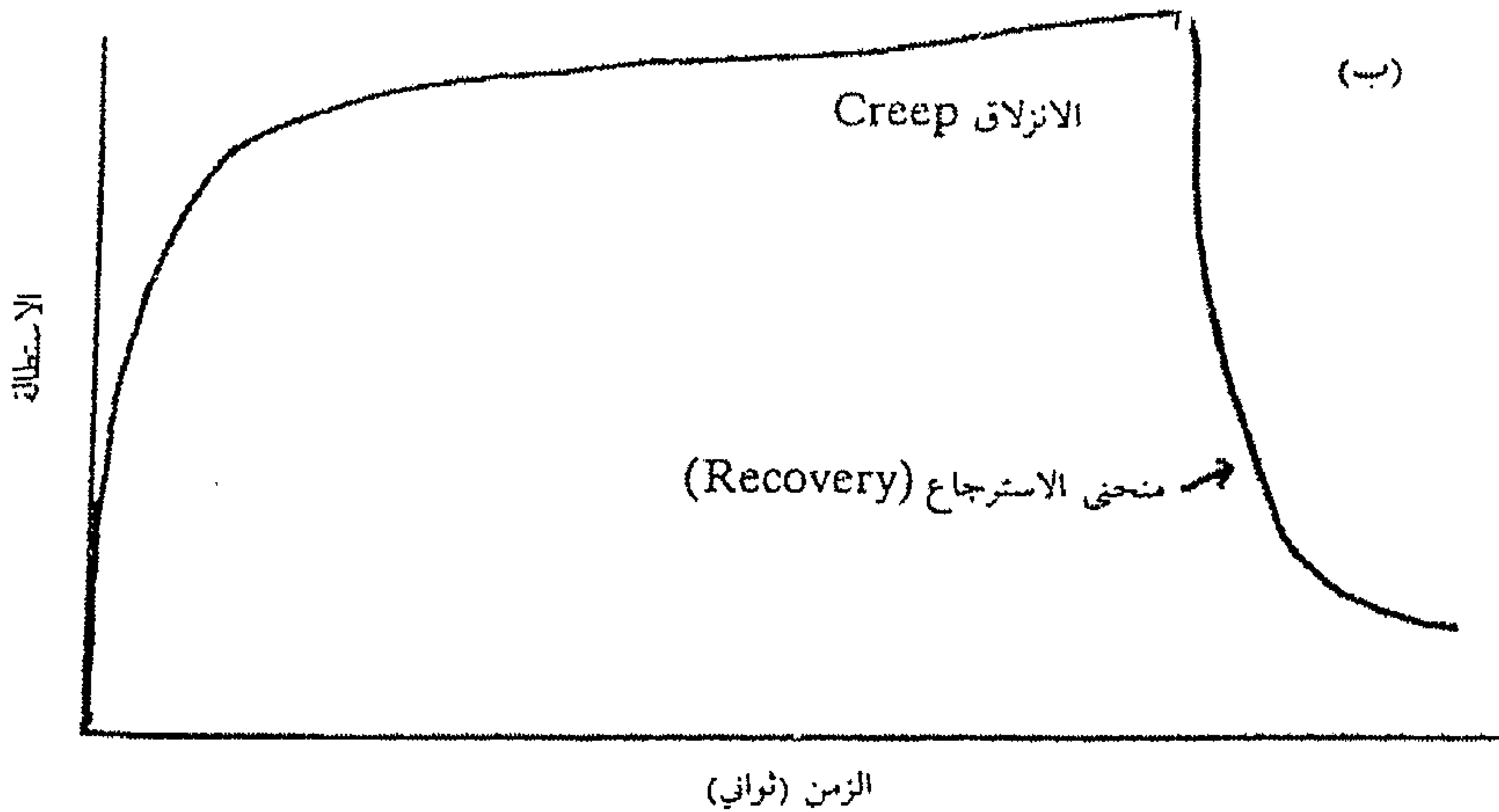
تعتبر خواص الأنزلاق من الخصائص الهامة جداً من الناحية التطبيقية، ويقصد بها مقدار التشوة أو التغير أو التوتر الناتج عن إجهاد ثابت بمرور الزمن. ويمكن قياس مقاومة البوليمر للأنزلاق إما تحت تأثير الشدtension أو الأنضغاط أو الأنسياب shear أو اللوىflexure أو الالتواء الدورىtorsion ولكن المستخدم عادة هو قياس التغير فى الطول تحت تأثير إجهاد ثابت، ففى فحوصات الأنزلاق يقاس التشوة الناتج بمرور الزمن. وتكمن أهمية هذة الأختبارات فى قياس التغير فى الخواص الميكانيكية كدالة للزمن لأن الزمن ودرجة الحرارة من العوامل الرئيسية الهامة المؤثرة على الخواص الميكانيكية، وعلى سبيل المثال، يمكن عن طريق هذة الأختبارات البسيطة معرفة الزمن التقريبى الذى يمكن أن تتحملة إطارات السيارات قبل أن تتشوة، وهو مايؤخذ بعين الأعتبار عند تصميمها وتصنيعها.



شكل رقم (114) الطرق المختلفة المستخدمة فى قياس مطاوعة الأنزلاق

1-.creep compliance تحت تأثير الشد. 2 – تحت تأثير الأنضغاط. 3 – تحت تأثير الألتواء.
4 – تحت تأثير الأنسياب. 5 – تحت تأثير الألتواء الدورى.

ومن الناحية العملية يجب أن يكون التشوة الناجم عن الأنزلاق فى حدود المرونة، فعند هذة الحدود يستطيع البوليمر أن يعيد شكلة وأبعادة الأولية فى حالة إزالة الجهد عنة، أما إذا تجاوز هذة الحدود يبقى المنتج المصنوع من البوليمر مشوهاً حتى عند إزالة الجهد عنة. وقياس مقاومة البوليمرات للأنزلاق بالنسبة للبوليمرات المطاطية سهلة جداً وذلك بسبب التغير الكبير الذى يحدث فى البوليمر تحت تأثير إجهاد مناسب. أما بالنسبة للبوليمرات الصلدة والهشة فإن قياس مقاومة الأنزلاق صعب جداً لأن التغير الحادث يكون قليلاً جداً ويحتاج لأجهزة دقيقة لقياس هذا التغير.



شكل رقم (115)
منحنى انزلاق لأحد البوليمرات الذى يمثل العلاقة بين الأستطالة والزمن تحت إجهاد ثابت.

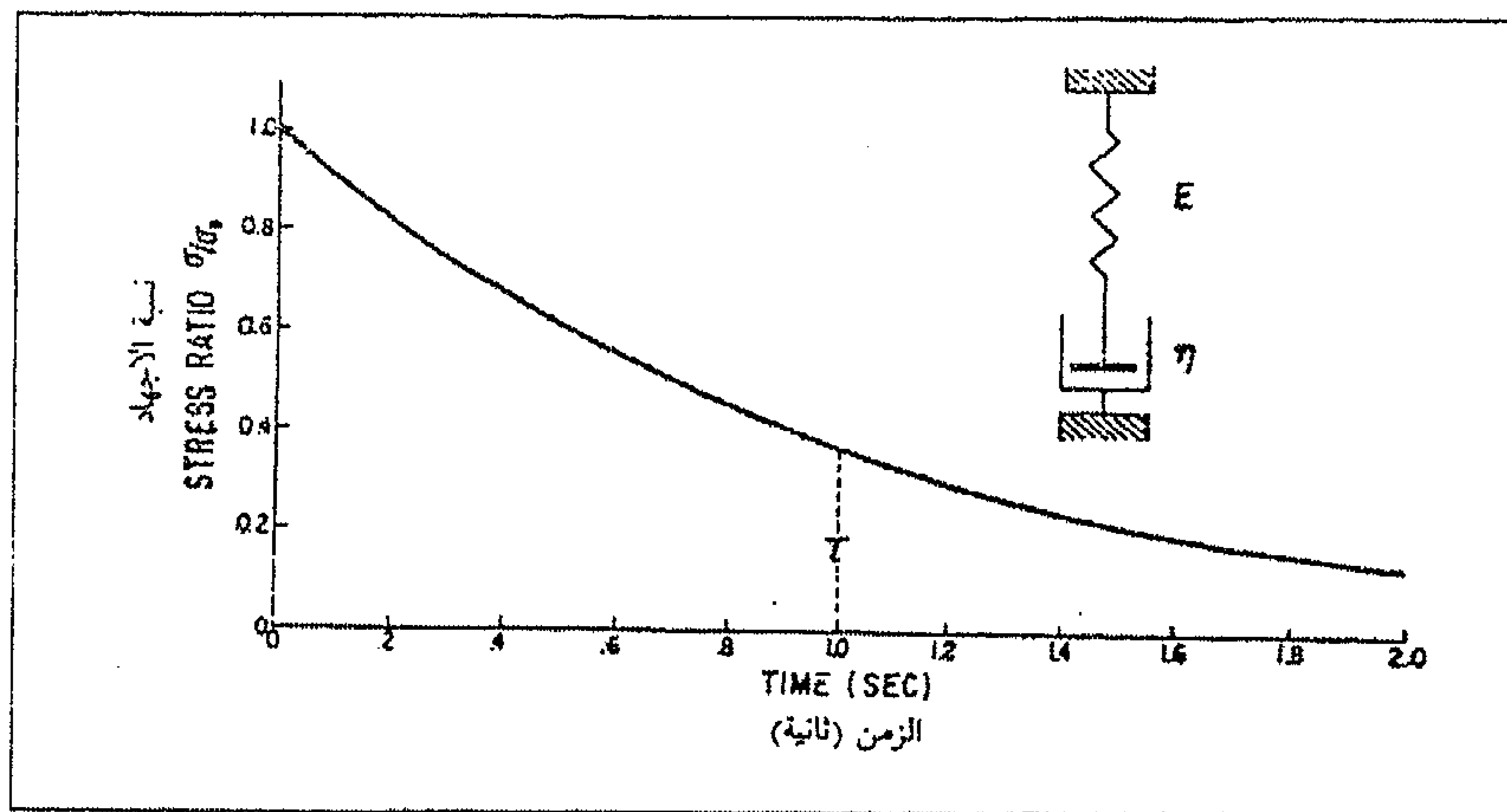
العوامل المؤثرة على مطاوعة الأنزلاق:

تعتمد المقاومة للأنزلاق على درجة الحرارة اعتماداً كبيراً فكلما اقتربت درجة الحرارة من درجة ألأنتقال الزجاجى للبوليمر كلما قلت المقاومة للأنزلاق. أما عند درجات الحرارة المنخفضة فيقل الأنزلاق وذلك لتقيد حرية حركة السلاسل البوليمرية. ويقصد بمطاوعة الأنزلاق حاصل قسمة الأستطالة عند زمن معين على الجهد المسلط.

ويستخدم هذا المصطلح بغرض التعبير عن الأنزلاق بشكل مطلق دون الحاجة إلى ذكر مقدار الأجهاد المسلط. وتقاس مقاومة الأنزلاق بوحدات(سم^2/داين). وتعتمد مطاوعة الأنزلاق على درجة التشابك فى البوليمر، وخاصة عندما تكون درجة الحرارة المستخدمة للفحص أعلى من درجة الأنتقال الزجاجى كما هو الحال فى المطاط. أما عندما تكون درجة الحرارة أقل من درجة الأنتقال الزجاجى فعندئذ يكون لدرجة التشابك تأثير قليل على مطاوعة الأنزلاق ولهذا السبب تستغل ظاهرة التشابك فى زيادة مقاومة البوليمرات المطاطية للأنزلاق. ومن الأمثلة على ذلك تقسية المطاط بواسطة الكبريت (عملية الفلكنة). وتتأثر مطاوعة الأنزلاق للبوليمرات بدرجة التبلور، ولقد وجد بأنة عند درجات التبلور المنخفضة تقل مطاوعة الأنزلاق للبوليمر بسبب التراكيب البلورية التى تكون وسيلة لربط أجزاء السلاسل البوليمرية مع بعضها، إما بسبب التشابك الفيزيائى، أو بسبب القوى الجزيئية. غير أن مطاوعة الأنزلاق للبوليمرات المتبلورة تكون شديدة الأعتماد على درجة الحرارة. وتتأثر مطاوعة الأنزلاق بكل من الملدنات والبلمرة المشتركة فإنها تؤدى إلى زيادة مطاوعة الأنزلاق. أما بالنسبة للمواد المالئة فإنها تقلل من مطاوعة الأنزلاق. ويمكن القول بشكل عام بأن أى عامل يزيد من حرية حركة السلاسل البوليمرية يزيد من مطاوعة الأنزلاق، واى عامل يقيد حرية حركة السلاسل الموضعية يقلل من مطاوعة الأنزلاق.

أسترخاء الجهد: Stress Relaxation

يقصد بمصطلح استرخاء الجهد تغير الجهد اللازم للمحافظة على توتر أو استطالة ثابتة مع مرور الزمن، وهو عكس الأنزلاق.



شكل رقم (116) نموذج لمنحنيات استرخاء الجهد حيث τ تمثل زمن الأسترخاء.

والزمن الذى تكون فية سرعة التغير فى الجهد عالية يسمى زمن الأسترخاء. ويعتمد استرخاء الجهد على عدة عوامل أهمها درجة الحرارة حيث أن ارتفاع درجة الحرارة يؤدى إلى إنخفاض معامل الأسترخاء وخاصة عندما تبلغ درجة الحرارة درجة الأنتقال الزجاجى للبوليمر. أما التغير فوق وتحت هذة الدرجة الحرارية فيكون قليلاً نسبياً. ويقصد بمعامل الأسترخاء النسبة بين الجهد والأستطالة. ويعتمد معامل الأسترخاء اعتماداً كبيراً على الوزن الجزيئى للبوليمر، وخاصة عندما تكون درجة الحرارة فوق درجة الأنتقال الزجاجى. أما بالنسبة لدرجة التشابك فإن التشابك يقلل من التغير الذى يحدث فى معامل الأسترخاء.

قوة التصادم: Impact Strength

تعتبر اختبارات قوة التصادم مقياساً لقوة المواد البوليمرية ومقاومتها للأنكسار تحت تأثير السرعات العالية. وتعتبر الأختبارات هامة جداً من الناحية العملية لأننا نفضل المنتجات المصنوعة من البلاستيك التى لاتنكسر عند ارتطامها بالأرض، أو ارتطامها مع بعضها البعض، أو مع الأجسام الأخرى. ويمكن بواسطة اختبارات التصادم قياس قوة المنتجات البوليمرية وذلك من حساب الطاقة اللازمة لكسر عينة من البوليمر تحت ظروف

محددة قياسية من درجة حرارة ورطوبة وغيرها. ويعبر عادة عن قوة التصادم بطاقة الكسر. وبشكل عام فإن قوة التصادم للبوليمرات القابلة للسحبductile أعلى من قوة التصادم للبوليمرات الهشةbrittle.أما بالنسبة للبوليمرات المطاطية فإن قوة التصادم عالية جداً وليس لها أهمية تذكر لأن للبوليمرات المطاطية درجة حرارة انتقال زجاجى أقل من درجة حرارة الجو العادية.

جدول رقم (37)

قوة التصادم لبعض البوليمرات الهامة وتم القياس عند درجة حرارة 24م5 بطريقة أزود.

نوع البلاستيك	قوة الصدم (كيلوجول/م2)	نوع البلاستيك	قوة الصدم (كيلوجول/م2)
بولى ستيرين عادى	0.40 – 0.24	بولى ستيرين مضاد للصدمات	8 – 0.5
بوليمرABS	10 – 1	(PVC (rigid	3 – 0.4
PVC عديد الخلطات	20 – 3	بولى ميثيل ميثا أكريلات	0.5 – 0.4
خلات السليولوز	5.6 – 1	نترات السليولوز	7 – 5
ايثيل سليولوز	6 – 3.5	نايلون66-	3 – 1
نايلون – 6	3 – 1	بولى اوكسى ميثيلين	3 – 2
بولى ايثيلين منخفض الكثافة	أكبر من 16	بولى ايثيلين عالى الكثافة	20 – 0.5
بولى بروبيلين	2 – 0.5	بولى كربونات	16 – 12
بولى فينيل فورمال	20 – 1	فينول- فورمالدهيد اغراض عامة	0.35 – 0.25
فينول – فورمالدهيد (مالىء نسالة القماش)	3 – 1	فينول – فورمالدهيد(مالىء ألياف زجاجية)	30 – 10
بولى تترافلوروايثيلين	4 – 2	نايلون 12-6	1.4 – 1
نايلون – 11	1.8	بولى فينيلين أوكسيد	5
بولى فينيلين أوكسيد(25%الياف زجاجية)	1.5 – 1.4	بولى سلفون	5 – 1.3
بولى استر(مالىء الياف زجاجية)	20 – 2	راتنجات الأيبوكسى	5 – 0.2
راتنجات الأيبوكسى (مالىء الياف زجاجية)	30 – 10	بولى ايميد	0.9

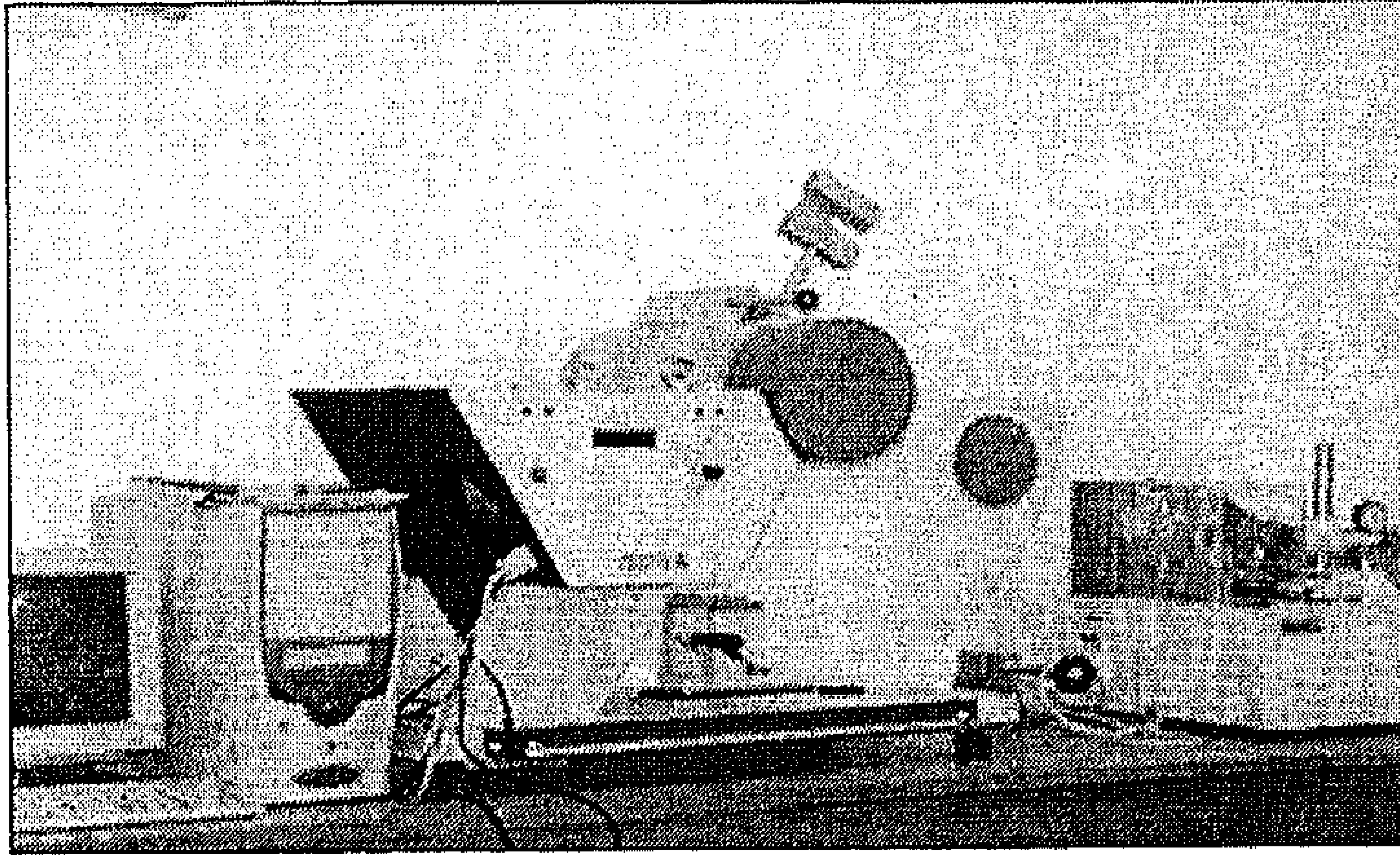
طرق قياس قوة التصادم:

يوجد العديد من الطرق المستخدمة فى الأختبارت ولكن أهمها مايلى:

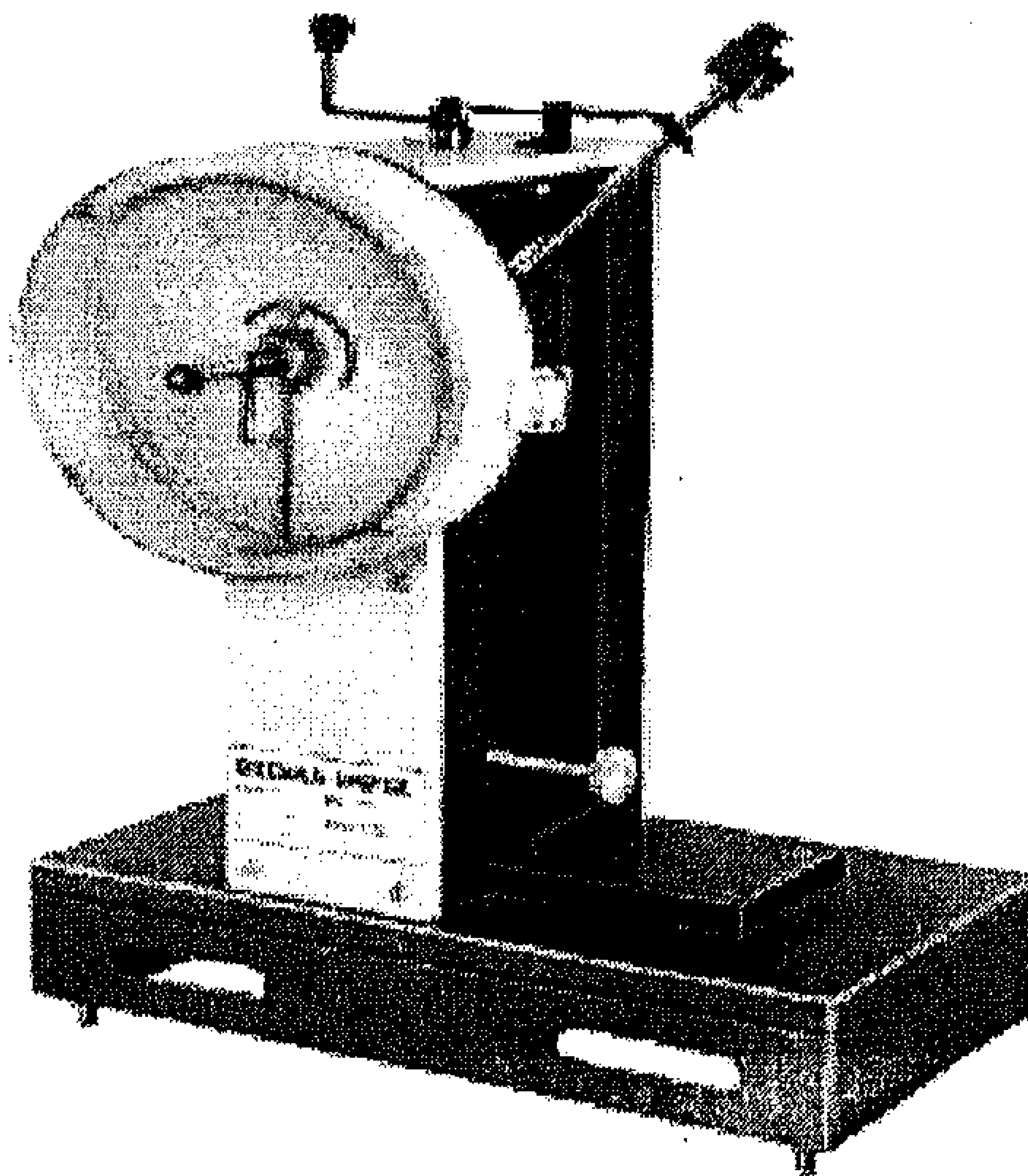
أ- اختبارات التصادم بطريقة ازودizod impact test

ب- اختبارات التصادم بطريقة شاربى charpy impact test

اختبارات الشد والأستطالة عند السرعات العالية.



شكل رقم (117) جهاز قياس المقاومة للصدمات بطريقة شاربى.

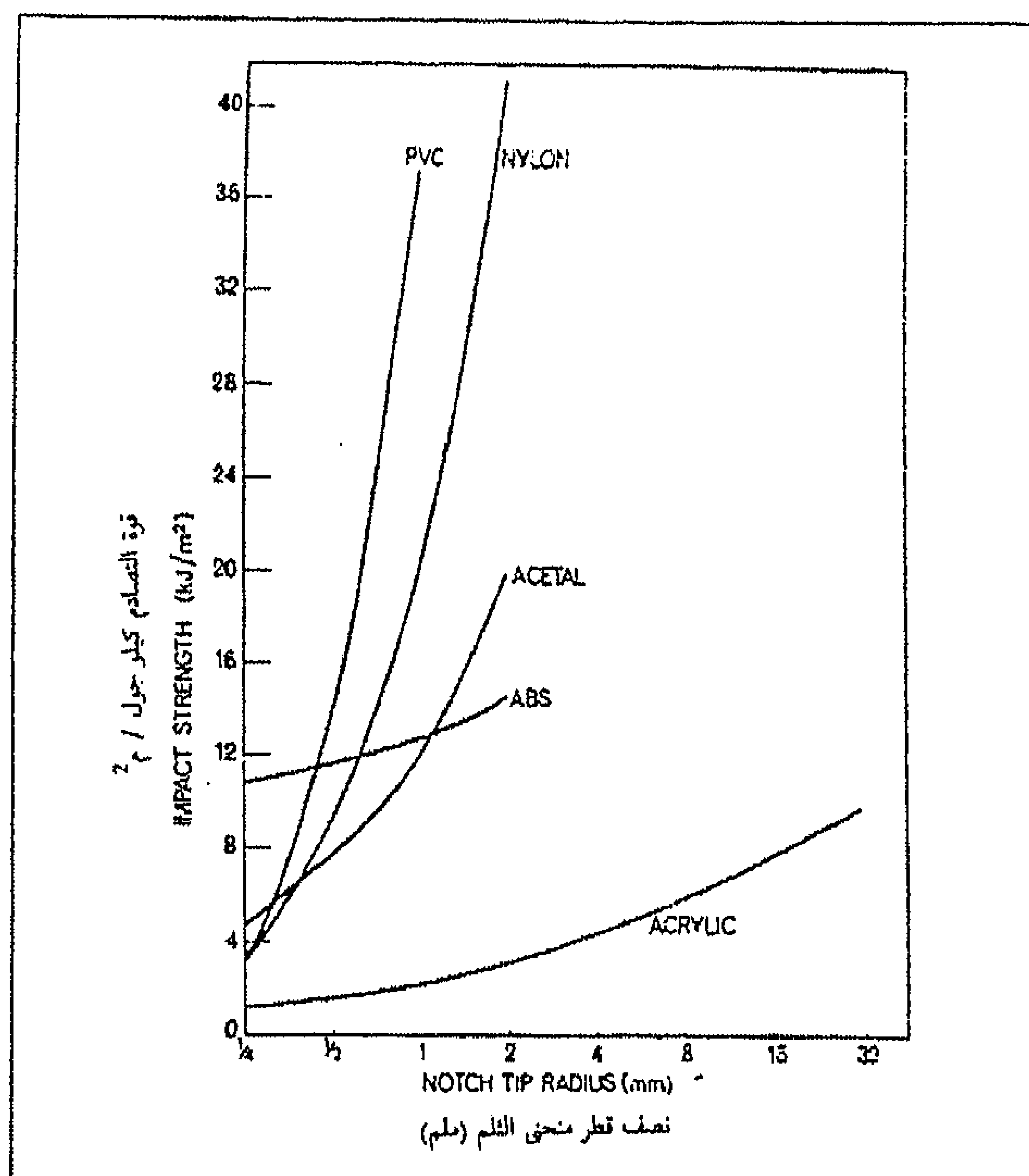


شكل رقم (118) جهاز قياس المقاومة للصدمات بطريقة ازود.

تتميز طريقة ازود بإستخدام عينات ذات ثلم notch على هيئة حرف Vوتكون العينة مثبتة من طرف واحد، ويكون وضع الصدمة على الطرف الحر من العينة المطلوب أختبارها. أما فى أختبارات شاربى فإن العينة تكون مثبتة من كلا الطرفين ويكون موضع الصدمة على منتصف العينة أى خلف الثلم مباشرة. وفى هذة الأختبارات يجب الأشارة إلى عمق الثلم لتأثيرها الكبير على النتائج .أما فى طريقة الأختبار بواسطة الأجسام الساقطة فتتضمن إسقاط اجسام ذات أوزان محددة، وذات أشكال معينة كروية أو مخروطية أو قرصية على عينات من البلاستيك فى شكل صفائح أو أعمدة من ارتفاع محدد. ويختار الأرتفاع أو وزن الأجسام الساقطة لكى تكون طاقتها كافية لكسر العينة أو لأحداث شق فيها. وتعد هذة الطريقة لقياس قوة التصادم أكثر واقعية من الناحية التطبيقية لأن المنتجات البوليمرية تكون معرضة لمثل هذة الأنواع من القوى. أما بالنسبة للنوع الرابع من الأختبارات أى قياس قوة التصادم بإستخدام اختبارات الشد والأستطالة عند سرعات عالية فتعتبر من أفضل الطرق بسبب إمكانية قياس قوة التصادم عند سرعات مختلفة للأجهاد. ويمكن بواسطة قياس منحنى الشد والأستطالة عند سرعات عالية حساب طاقة التصادم من المساحة المحصورة تحت منحنى الأجهاد، ففى هذة الطريقة تكون قوة التصادم دالة لكل من قوة الشد والأستطالة، وكلما زادت سرعة السحب تزداد قوة الشد وتقل الأستطالة وكذلك العكس. أما بالنسبة للبوليمرات المتصلدة حرارياً فإن قوة التصادم لها لاتتأثر بسرعة الأختبار. ويمكن استخدام منحنى الأجهاد بالنسبة لها عند السرعات العادية لأيجاد قوة التصادم لنفس البوليمر. أما بالنسبة للبوليمرات القابلة للأستطالة فإنها تتأثر بسرعة الأختبار.

العوامل المؤثرة على قوة التصادم:

أ- **ابعاد الثلم:** تعتبر أبعاد الثلم هامة جداً فى العينة لأن الهدف من إحداث هذا الثلم هو تركيز الأجهاد عند نقطة محددة، عند إجراء فحص قياس قوة التصادم. وكلما صغر نصف قطر منحنى الثلم كلما أزداد تركيز الأجهاد عليها وتقل قوة التصادم. ولهذا السبب يجب تحاشى التراكيب التى تؤدى إلى تركيز الأجهاد كالزوايا الحادة وغيرها.



شكل رقم (119) تأثير نصف قطر منحنى الثلم على قوة التصادم لبعض البوليمرات الهامة.

ويعمل وجود المواد المالئة وخاصة الألياف على زيادة قوة التصادم وخاصة للبوليمرات الهشة مثل راتنجات الفينوبلاست، وذلك لأن وجود هذة الألياف كمواد مالئة يؤدى إلى توزيع الأجهاد على حجم أكبر من البوليمر، وتقلل من احتمال تركيز الأجهاد، وكذلك تمنع نمو الشقوق الصغيرةcracks التى تحدث نتيجة للصدمة. أما وجود المواد المالئة غير الليفية فإنها تقلل من قوة التصادم، على سبيل المثال، استخدام كربونات الكالسيوم مع البولى ستيرين كمواد مالئة يقلل من المقاومة للصدمات، حيث أن دقائق المادة المالئة تؤدى إلى تركيز الأجهاد بدلاً من توزيعة. أما بالنسبة لدرجة الحرارة فإن تأثيرها على قوة التصادم قليل بالنسبة للراتنجات المستقرة بالحرارة، فقد وجد بأن المقاومة للصدمات ثابتة تقريباً عند درجات حرارة تتراوح مابين 200-80م 5 . أما بالنسبة للبلاستيك المتلين بالحرارة فتعتمد المقاومة للصدمات أعتماداً كلياً على درجة الحرارة،

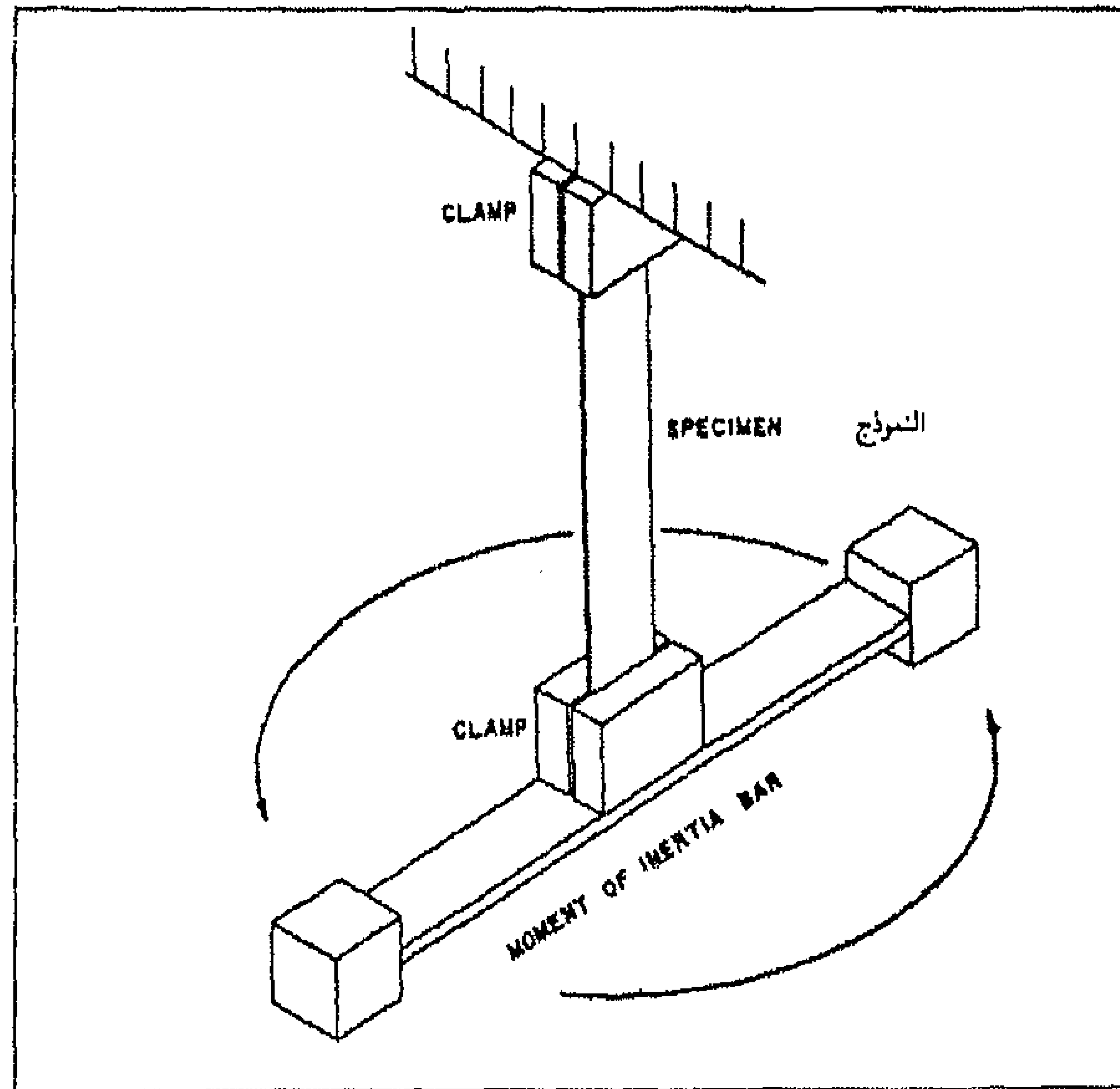
فتزداد المقاومة للصدمات للبوليمر بإرتفاع درجة الحرارة. أما بالنسبة للبوليمرات المتبلورة فإن المقاومة للصدمات تكون عالية عندما تكون درجة الأستخدام أعلى من درجة الأنتقال الزجاجى. وتستغل أختلاف المقاومة للصدمات بسبب تغير درجة الأنتقال الزجاجى عملياً فى زيادة مقاومة التصادم فى البوليمرات، وذلك بخفض درجة انتقالها الزجاجى بإضافة بعض الملدناتplasticisers ، أو بواسطة البلمرة المشتركة. ويمكن القول بشكل عام بأن أى عامل يخفض من درجة الأنتقال الزجاجى يزيد من مقاومة البوليمر للصدمات مثل الملدنات والبلمرة المشتركة، بالأضافة إلى العوامل التركيبية المتعلقة بتركيب البوليمر، وإن أى عامل يزيد من درجة الأنتقال الزجاجى يخفض من مقاومة البوليمر للصدمات مثل التشابكcrosslinking وأستخدام المواد المالئة غير الليفية. كما وجد أنة وبشكل عام تزداد المقاومة للصدمات مع زيادة الوزن الجزيئى للبوليمر، وتبلغ هذة الزيادة ذروتها عند وزن جزيئى معين يكون التغير بعدة قليلاً نسبياً. وتعتمد المقاومة للصدمات فى البوليمر أعتماداً كبيراً على توجية السلاسل البوليمريةorientation كما أن لأتجاة التوجية تأثيراً كبيراً على مقاومة الصدم، فتكون مقاومة الصدم أعلى عندما يكون اتجاة الجهد موازياً لمحور توجية السلاسل، عما علية الحال عندما يكون الجهد عمودياً على محور توجية السلاسل. أما بالنسبة لدرجة التبلور فقد وجد بأنها وبشكل عام تقلل من مقاومة البوليمر للصدمات. وتعتمد قوة التصادم على حجم التراكيب البلورية فكلما ازدادت التراكيب البلورية كبراً كلما قلت قوة التصادم.

الخواص الميكانيكية الديناميكية:

تعتبر أختبارات الخواص الميكانيكية الديناميكية مسئولة عن بيان استجابة تشوة المواد البوليمرية لبعض أنواع الجهد المتذبذب. ويمكن عن طريق هذة الأختبارات إيجاد كلاً من معامل المرونة elastic modulus والتضاؤل الميكانيكىmechanicaldamp فى آن واحد. ويقصد بالتضاؤل الميكانيكى مقدار الطاقة المنتشرة على هيئة حرارة أثناء تشوة عينة الأختبار. أما معامل المرونة فيكون بهيئة معامل الأنسيابshear modulus أو معامل يونج Youngs modulus أو غيرة حسب طبيعة الأجهزة المستخدمة فى الأختبارات.

إن المواد التى يطلق عليها مصطلح المواد المرنة بالمفهوم الفيزيائى هى تلك المواد التى ليس لها تضاؤل ميكانيكى، أى أنة عند تسليط إجهاد عليها فإن طاقة الأجهاد تخزن دون أى تبذير، وتعود هذة الطاقة المخزنة بشكل أخر عند زوال المؤثر. ويعد الخيط المطاطى من أمثلة المواد التى تقترب من هذا السلوك حيث يستعيد الخيط المطاطى أبعادة الأولية بعد زوال قوة السحب بفعل تحول الطاقة إلى طاقة حركية. وعلى النقيض من ذلك المواد التى تستنفذ جميع الطاقة المصروفة عليها وتحولها إلى حرارة، ومن أمثلة ذلك السوائل اللزجة لأن هذة السوائل تكون غير قادرة على تخزين الطاقة، وتسمى مثل هذة المواد بذات التضاؤل الميكانيكى العالى. أما بالنسبة للبوليمرات فهى تحتل مكانة متوسطة بين هذين النوعين، ولهذا السبب يطلق عليها المواد المرنة اللزجة التى لها بعض خواص المواد المرنة والسوائل اللزجة. وعند تسليط إجهاد على البوليمرات فإن جزءاً من الطاقة يخزن على هيئة طاقة كامنة، وجزء أخر من الطاقة يستنفذ على هيئة حرارة، فجزء الطاقة المستنفذة كحرارة يمثل التضاؤل الميكانيكى للبوليمر، أما الجزء المخزون من الطاقة فيمثل المرونة.
ويعد إستخدام المواد ذات التضاؤل الميكانيكى العالى أساس للأستخدامات التى تتطلب التخلص من الترددات الغير مرغوبة والضوضاء فى الكثير من الأستخدامات، بدءاً من الطائرات وحتى المبانى. وكذلك فإن التضاؤل الميكانيكى العالى مرغوب فية لأنة يرمز إلى قوة ومتانة البلاستيك، ويزيد من الأحتكاك بين إطارات السيارات وسطح الطريق المبلط. كما تحتاج أرضيات المستشفيات لتغطيتها بإستخدام بوليمر لة تضاؤل ميكانيكى عالى، وكذلك الحال بالنسبة لصالات المسارح والسينمات وغيرها والتى لها القابلية على خفت الأصوات وتقليل الأضواء أو على الأقل تقليل حدوثها او تضعيفها. غير أن للتضاؤل الميكانيكى العالى تأثير سلبى على بعض خصائص البوليمرات منها ثبات الأبعاد المنخفض، فعادة لا تحتفظ الحاجة البوليمرية المصنوعة من مثل هذة المواد بشكلها وحجمها عند تأثرها بإجهاد لفترة طويلة نسبياً وكذلك الحال فإن إطارات السيارات ذات التضاؤل الميكانيكى العالى يؤدى إلى إرتفاع درجة حرارة الأطار مما قد يؤدى إلى تفكك البوليمر وتلف الأطار. وتختلف أختبارات الخواص الميكانيكية الديناميكية عن باقى أختبارات الخواص الميكانيكية الأخرى كونها تعبر وتصف خواص البوليمر عند مدى كبير من

درجات الحرارة ومدى التردد وفى وقت قصير نسبياً. ومن تغير هذة الخواص يمكن أستنتاج مدى صلاحية البوليمر لأستخدامات معينة وكيفية تغير خواصة تحت ظروف الأستخدام. ويمكن بواسطة الخواص الميكانيكية الديناميكية معرفة الكثير من المعلومات التى تخص تركيب البوليمر مثل درجة الأنتقال الزجاجى للبوليمر، درجة التبلور، درجة الأنصهار البلورية، درجة التشابك، تجانس البوليمرات، والحركة الجزيئية للسلاسل البوليمرية. والتركيب الجزيئى لسلاسل البوليمر، وبنية البوليمرات، وتستخدم فى تحليل تركيب الكوبوليمرات والمخاليط البوليمرية، والوزن الجزيئى للبوليمر، وأنتشار الوزن الجزيئى. وبدلالة التضاؤل الميكانيكى يمكن معرفة الكثير من الخواص الميكانيكية الأخرى للبوليمرات مثل زمن التمزق، قوة ومتانة البوليمر ومقاومة التصادم للبوليمر، ومعامل احتكاك البوليمر. وتستخدم الخواص الميكانيكية الديناميكية كوسيلة لتحديد نسبة المواد المالئة أو الملدنات، كما تستخدم كذلك لتتبع بعض التفاعلات التى ترافق تقنية البوليمرات مثل تفاعلات التقسية والتشابك والتفكك وغيرها.



شكل رقم (120) شكل تخطيطى يوضح مكونات البندول الألتوائى المستخدم فى دراسة الخواص الديناميكية للبوليمرات.

العوامل المؤثرة على الخواص الميكانيكية الديناميكية:

تتأثر الخواص الديناميكية بالعديد من العوامل المتعلقة بالتركيب الكيميائى للبوليمر وبنيتة ولهذا السبب يمكن الأستفادة من ذلك فى قياس هذة المتغيرات.

أ- درجة الحرارة: تتغير الخواص الديناميكية(معامل المرونة والتضاؤل الميكانيكى للبوليمر) مع درجة الحرارة، حيث نلاحظ أن زيادة درجة الحرارة تؤدى إلى إنخفاض معامل المرونة، ويبلغ هذا التغير فى هذة الخواص ذروتة عند درجة الأنتقال الزجاجى للبوليمرات غير المتبلورة، كما يقل معامل المرونة عند هذ الدرجة آلاف المرات وترافقها زيادة كبيرة فى التضاؤل الميكانيكى، وفى الكثير من الحالات يتخذ من هذا التغير وسيلة لقياس درجة الأنتقال الزجاجى.

ب- درجة التشابك:للتشابكcrosslinking تأثير كبير على الخواص الميكانيكية الديناميكية وخاصة عندما تكون درجة الحرارة أعلى من درجة الأنتقال الزجاجى، حيث يقل التضاؤل الميكانيكى مع زيادة درجة التشابك. ويتغير معامل المرونة بشكل يعتمد على درجة التشابك فى البوليمر. وعلى هذا الأساس يمكن إتخاذ دراسة التغير فى الخواص الديناميكية وسيلة لمتابعة سير بعض التفاعلات الكيميائية اثناء تصنيع البوليمرات مثل التقسية curingوالتشابكcrosslinking وغيرها.

ج- درجة البلورة:يزداد معامل المرونة بزيادة درجة التبلورcrystallinity وكذلك الحال بالنسبة للتضاؤل الميكانيكى. ويوضح الشكل التالى تاثير درجة البلورة على الخواص الديناميكية للبوليمر. ويلاحظ أن حزمة دالة التضاؤل الميكانيكى عند درجة الأنتقال الزجاجى تزداد حدة كلما أزدادت درجة التبلور، وتعتمد الخواص الديناميكية على بنية التراكيب البلورية أيضاً.

د- البلمرة المشتركة والملدنات:تعمل كل من البلمرة المشتركة والملدنات على خفض درجة الأنتقال الزجاجى للبوليمر، ويستفاد من الخاصية تكنولوجياً فى زيادة مرونة البوليمر من ناحية وسهولة تصنيعة من ناحية أخرى. كما يعملان على خفض

معامل المرونة كلما أزدادت نسبة البلمرة المشتركة أو الملدنات، وتغير موقع حزمة فقدان التضاؤل عند درجة الأنتقال الزجاجى إلى درجة حرارة أقل.

هـ- التوجية الجزيئى:للتوجية الجزيئى Molecular Orientation للسلاسل البوليمرية تأثير على الخواص الديناميكية للبوليمر وخاصة محور التوجية.

و- القوى الجزيئية: للقوى بين جزيئات البوليمر intermolecular forces تأثير كبير على صلادة وقوة البوليمر حيث لوحظ أن معامل المرونة elastic modulus يزداد بزيادة كثافة طاقة التماسك cohesive energy density .



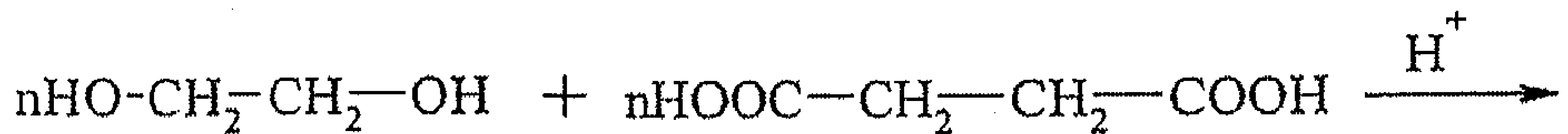
الفصل الثامن عشر

البوليمرات الصناعية

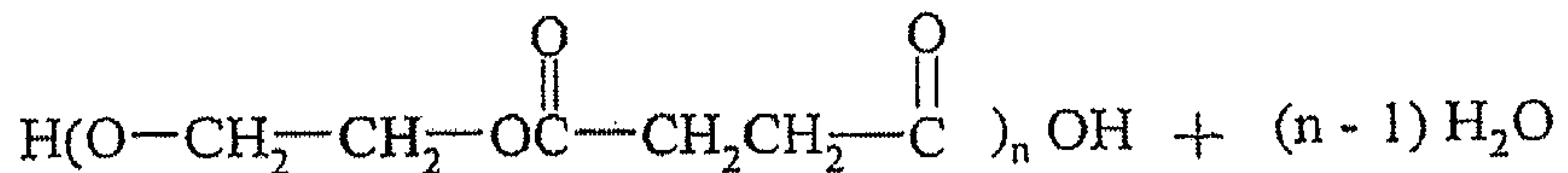
وجد بأن جلايول الأثيلين يتكثف مع حامض التير فيثاليك، أو مع تيرفيثالات الداى ميثيل مكوناً بوليمر صالح لتكوين ألياف قوية ذات مواصفات ممتازة. وقدبدأ إنتاجها صناعياً منذ بداية الأربعينات من القرن الماضى، وأخذت تظهر الألياف الصناعية المصنوعة منها فى الأسواق تحت أسماء تجارية مختلفة مثل البولى أستر والتيرلين والداكرون والمئات من الأسماء التجارية الأخرى. وتعتبر البولى أسترات من أهم البوليمرات الصناعية ولها خواص ممتازة، وهى تستعمل فى صناعة الأقمشة بالدرجة الأولى، كما تستخدم فى صناعة المواد البلاستيكية المختلفة، وفى صناعة الأفلام وتحضير أنواع من الطلاء الواقى.

أولاً: البولى أسترات الخيطية الأليفاتية

تحضر البولى أسترات الخيطية عادة من مونوميرين أو أكثر، ويحتوى كل مونومير على مجموعتين فعالتين مثل بولى سكسينات الأيثيلين الذى يحضر من تفاعل جلايكول الأيثيلين وحامض السكسينيك:



$$nHO\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{—}OH + nHOOC\text{—}CH_2\text{—}CH_2\text{—}COOH \xrightarrow{H^+}$$



$$H(O\text{—}CH_2\text{—}CH_2\text{—}O\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{—}CH_2CH_2\text{—}\overset{O}{\overset{\|}{C}})_n OH + (n-1)H_2O$$

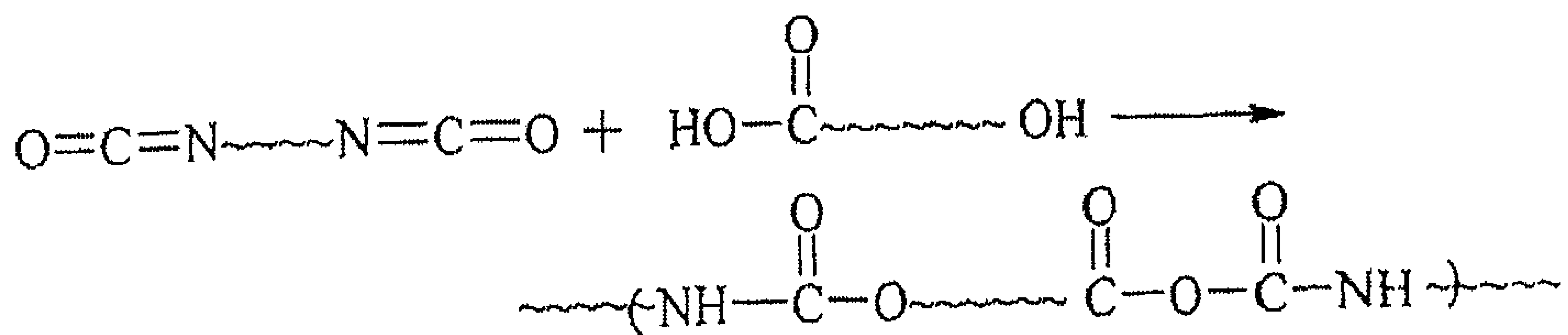
وإذا كانت السلاسل البوليمرية خالية من التراكيب الأروماتية فيسمى بالبولى أستر الأليفاتى. وتمتاز البولى أسترات الأليفاتية بمرونتها وليونتها، أى أن لها خصائص مطاطية ولذلك فهى تعتبر غير صالحة لصناعة خيوط النسيج، كما لاتصلح أيضاً للأستخدامات البلاستيكية لليونتها، ولكن لهذة البولى استرات استعمالات صناعية عديدة كما هو موضح فى السطور التالية:

1 - **الملدنات:** الملدنات plasticizers عبارة عن مواد تضاف إلى العجينة أو الخلطة البلاستييكية لتزيد من مرونتها وليونتها، أى لرفع قابلية مطاوعتها للضغط، وكذلك لخفض درجة أنصهارها ودرجة أنتقالها الزجاجية. وتعد البولى استرات الأليفاتية مادة ملدنة بفضل درجة غليانها العالية وعدم تطايرها، ولما تضيفة للبوليمر من مرونة ومتانة وسهولة التصنيع.

2 - **المواد اللاصقة:** تستعمل بعض البوليمرات كمواد لاصقة، وكذلك كطلاءات واقية للجدران والمعدات الخاصة.

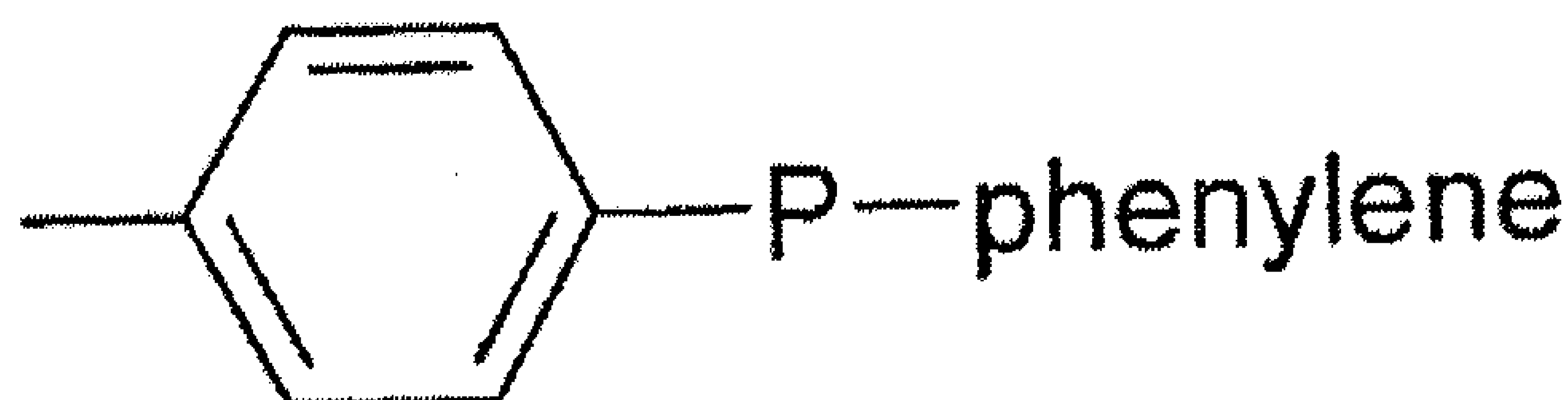
3 - **تحويل البولى أسترات الأليفاتية:** هذة المركبات ذات الأوزان الجزيئية المنخفضة نسبياً يمكن تحويلها إلى مركبات تمتاز بمتانتها وقوتها، وذلك بتفاعلها مع بعض المواد الأخرى القادرة على تكوين ارتباطات تشابكية بين السلاسل البوليمرية كبعض الأحماض اللامائية مثل حامض الماليك اللامائى أو حامض الفيوماريك. ولقد وجد أنة عند تسخين البولى أسترات الأليفاتية ذات الأوزان الجزيئية المنخفضة المحضرة من حامض السباسيكsebacic acid وجلايكول الأيثيلين أو جلايكول البروبيلين مع المواد السابقة ينتج بوليمر لة صفات مطاطية ويسمى تجارياً بمطاط بارابلكس.

4 - **مواد أولية تحضر منها بوليمرات أخرى:** نظراً لأن السلاسل البوليمرية تنتهى بمجموعات هيدروكسيلية وكربوكسيلية قابلة للتفاعل، لذلك فإن هذة الجزيئات تكون قادرة على البلمرة مع جزيئات ذات مجموعات فعالة أخرى وتكوين بوليمرات جديدة لها خصائص مفيدة، مثل البولى يوريثان الذى يمكن تحضيرة من تفاعل البولى أسترات الأليفاتية ذات الوزن الجزيئى البسيط مع ثنائى أيزوسيانات أو مع ثلاثى أيزوسيانات كما هو موضح كالتالى:



ثانياً: البولى أسترات الخيطية الأروماتية:

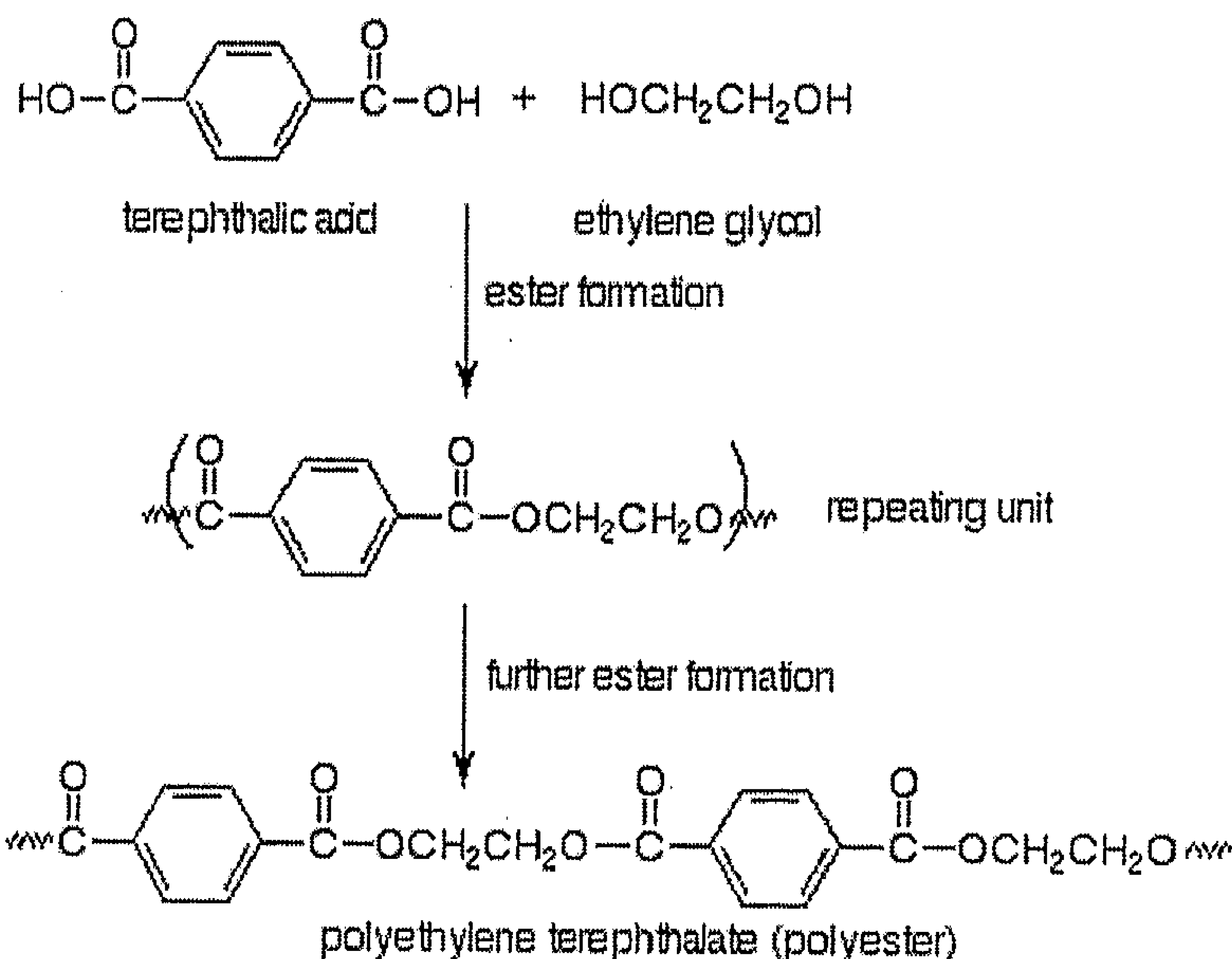
تمتاز البولى أسترات الأروماتية بإحتوائها على تراكيب أروماتية مثل البارافينيلين:



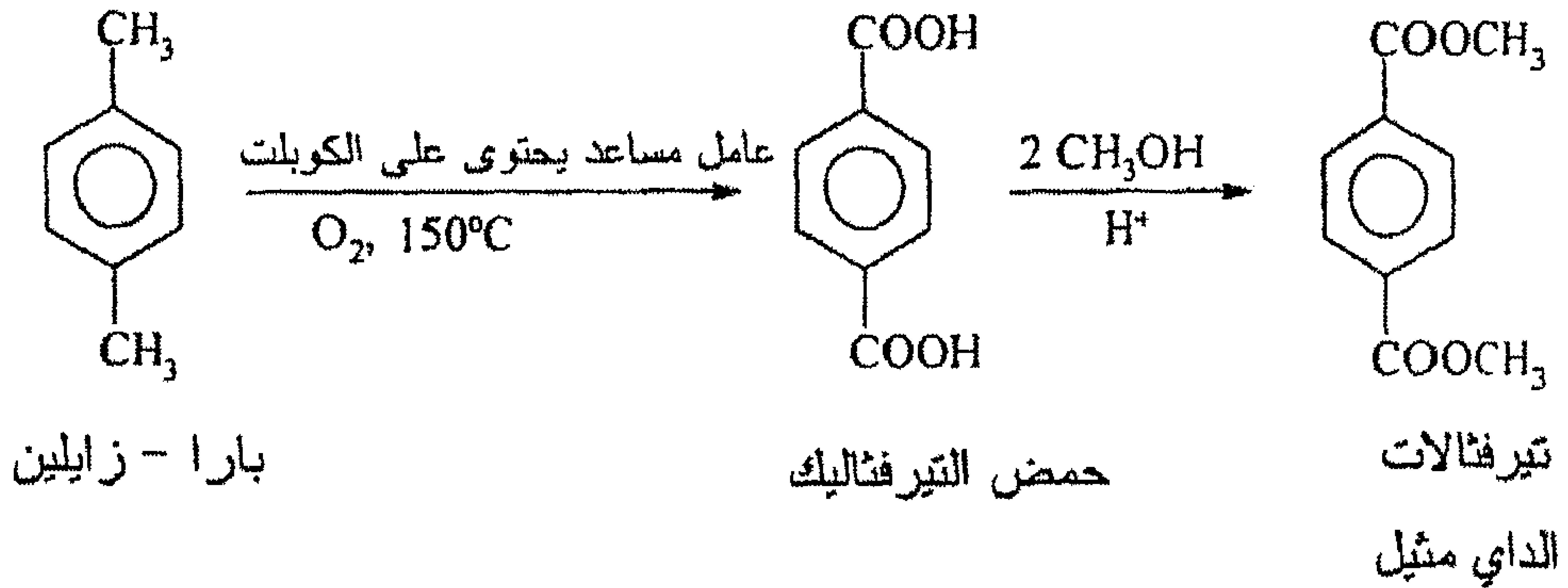
على سبيل المثل فى السلاسل البوليمرية. ومن مزايا هذة البوليمرات ارتفاع درجة أنصهارها ودرجة أنتقالها الزجاجية، وقدرتها على تكوين الألياف الصناعية وخصوصاً إذا كانت قادرة على التبلور، أما إذا كانت لاتستطيع التبلور فلا تصلح لصناعة الألياف الصناعية ولكن يمكن إستخدامها فى الصناعات البلاستيكية.

ثالثاً: بولى تيرفيثالات الأيثيلين:

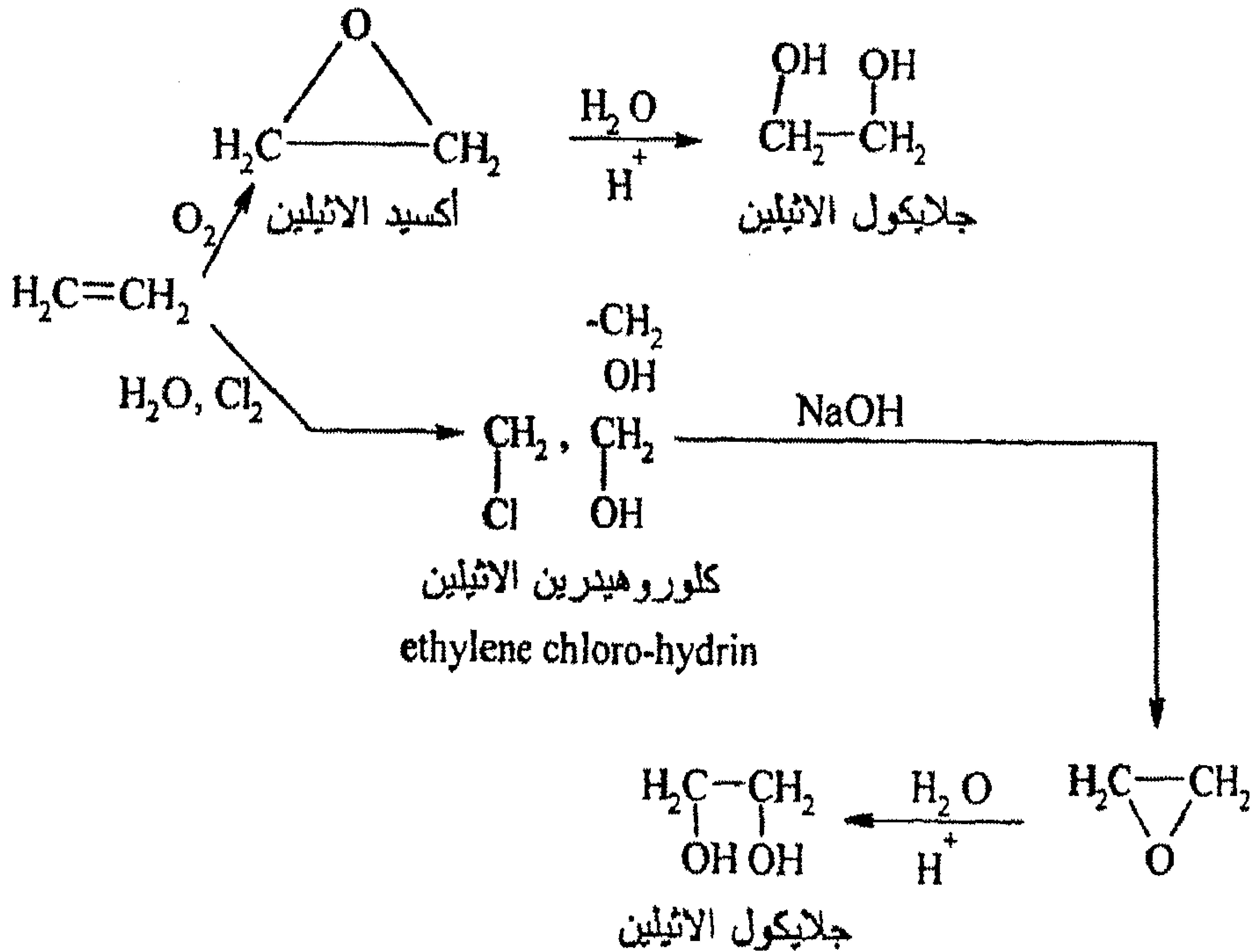
يحضر بولى تيرفيثالات الأيثيلين صناعياً من تيرفيثالات داى ميثيلdimethyl terphthalate وجلايكول الأيثيلين، وتستخدم تيرفيثالات ثنائى ميثيل بدلاً من حامض التيرفيثاليك فى تحضير هذا البوليمر، ويعود السبب فى ذلك إلى صعوبة تنقية مركب حامض التيرفيثاليك لعدم ذوبانة فى معظم المذيبات المعروفة.

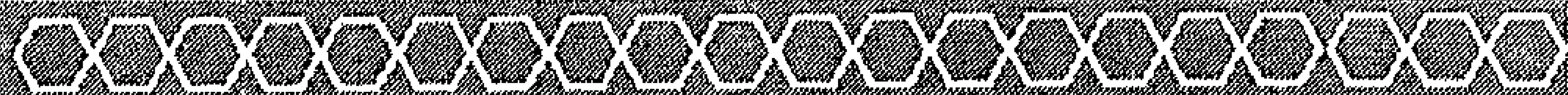


تحضير تيرفيثالات داى ميثيل: يمكن تحضير تيرفيثالات داى ميثيل من أكسدة بارا– زيلين P–xylene إلى حامض التيرفيثاليك ثم استرة الحامض إلى تيرفيثالات داى ميثيل كما هو موضح بالمعادلة التالية:

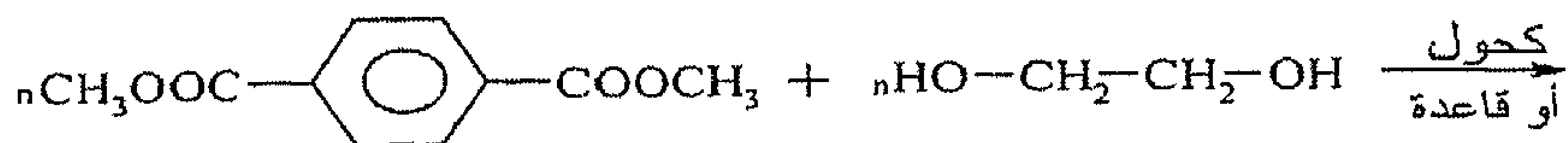


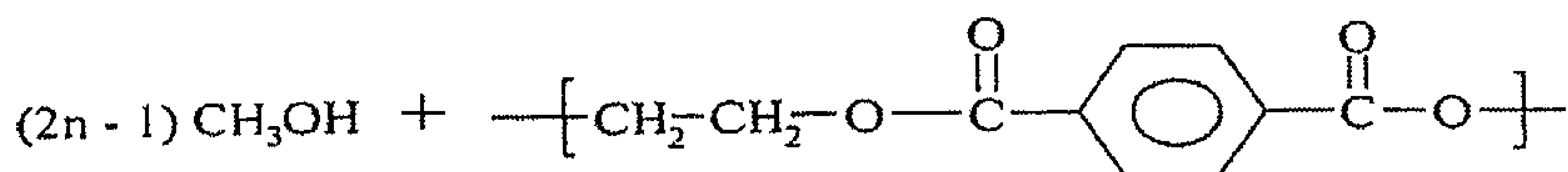
طريقة تحضير جلايكول الأيثيلين: مصدر جلايكول الأيثيلين هو الأيثيلين الذى يحول إلى الجلايكول بإحدى الطرق التالية:





وتتم عملية البلمرة وفق المعادلات التالية:



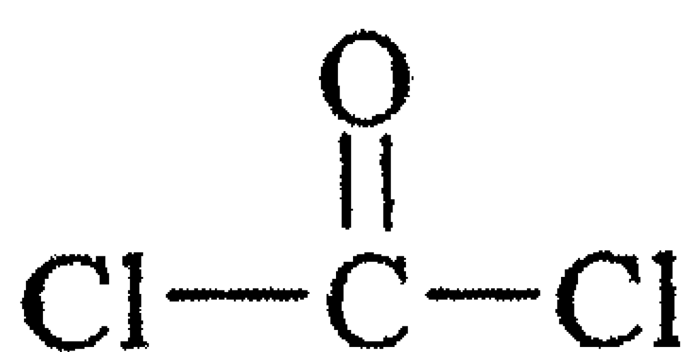


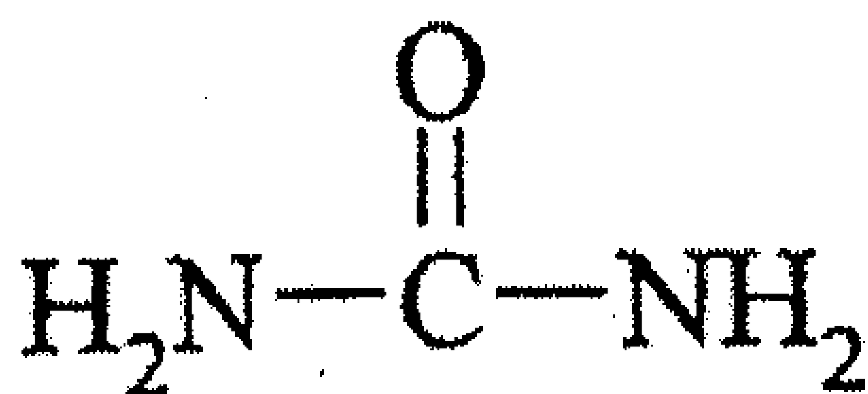
بولي (تيرفثالات الاثيلين)

Poly(ethylene terphthalate)

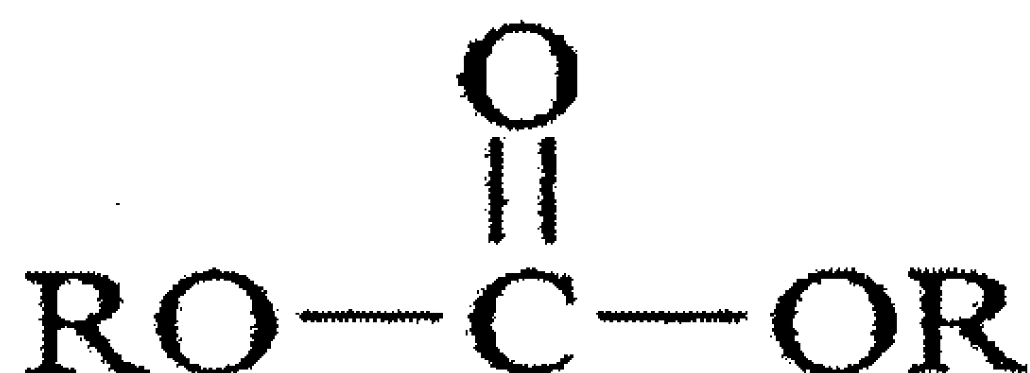
رابعاً البولى كربونات:

يتميز بوليمر البولى كربونات بالشفافية، بالأضافة إلى المقاومة العالية للصدمات بسبب التركيب الأروماتى لمحور الجزىء، ولذلك تستخدم البولى كربونات فى كشافات السيارات، ولوحات الأجهزة، والعديد من الأستخدامات البصرية، والأجزاء الكهربية، وزجاجات تعبئة السوائل الغذائية الممكن أعادة استخدامها. والبولى كربونات عبارة عن بولى استرات مشتقة من حامض الكربونيك والفينولات الثنائيةbiphenols. ونظراً لأن حامض الكربونيك مادة غير مستقرة لذا يتم التفاعل بمشتقاتة الثابتة مثل الفوسجين:



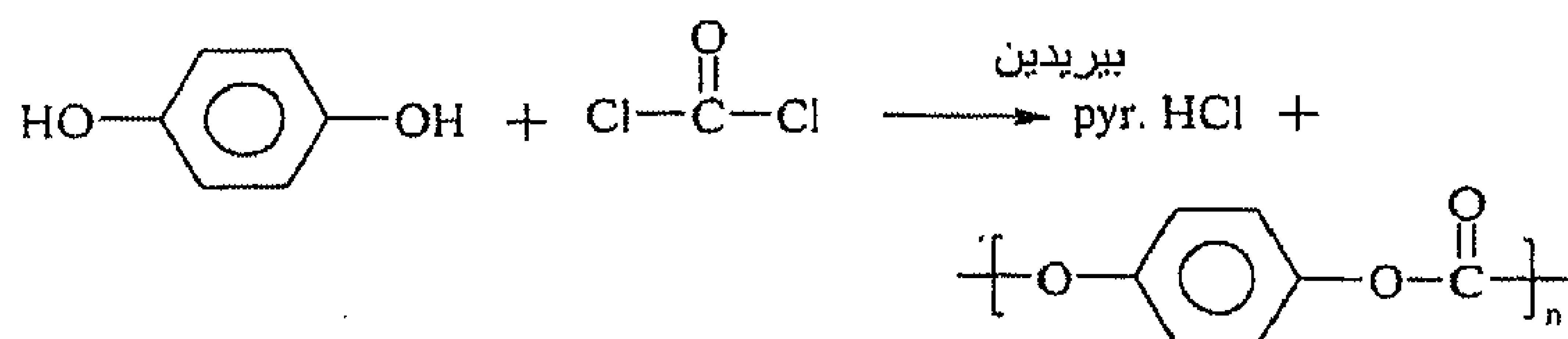


أواليوريا



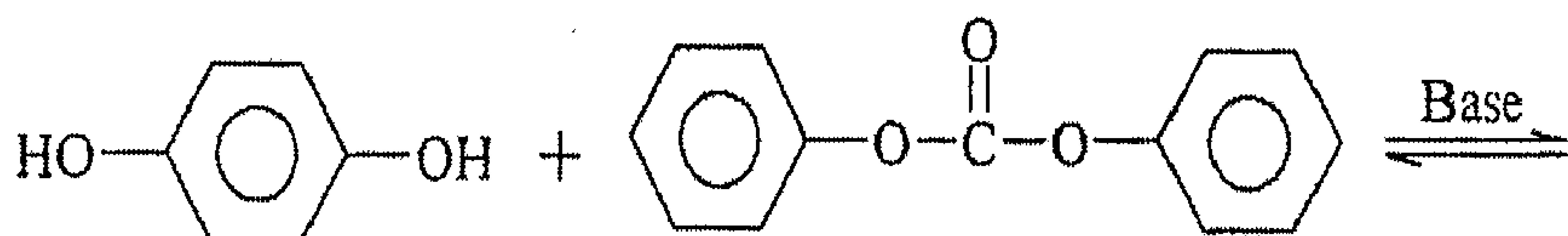
أو داى ألكيل كربونات

ومن أشهر البولى كربونات الشائعة تلك المشتقات من المركبات الأروماتية المرتبطة بمجموعتين فينوليتين، حيث أستخدم تفاعل شاتون- بومان على الهيدروكينون، أو الريزورسينول مع الفوسجين فى البيريدين.

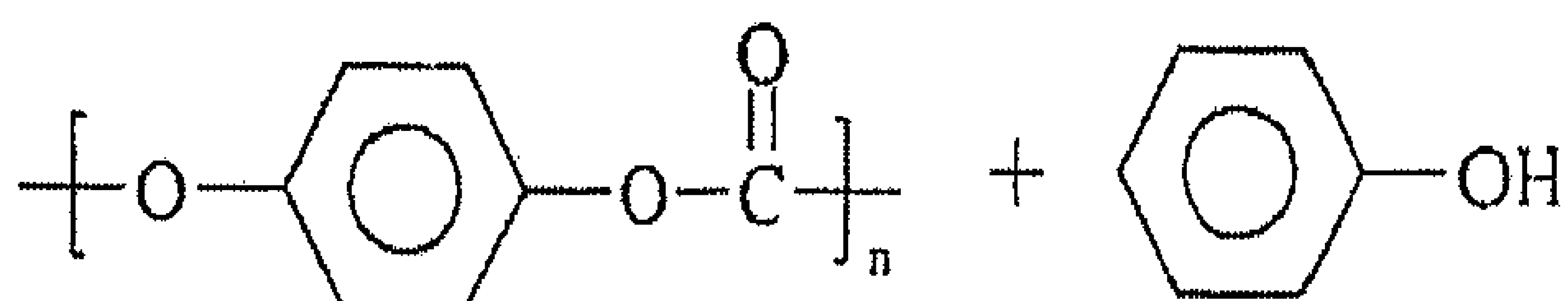


بولي (كربونات الـــ(1و4 فنيلين)

ويحضر البولى أستر نفسة بعملية تبادل الأستر كما يلى:



كربونات الداي فينيل



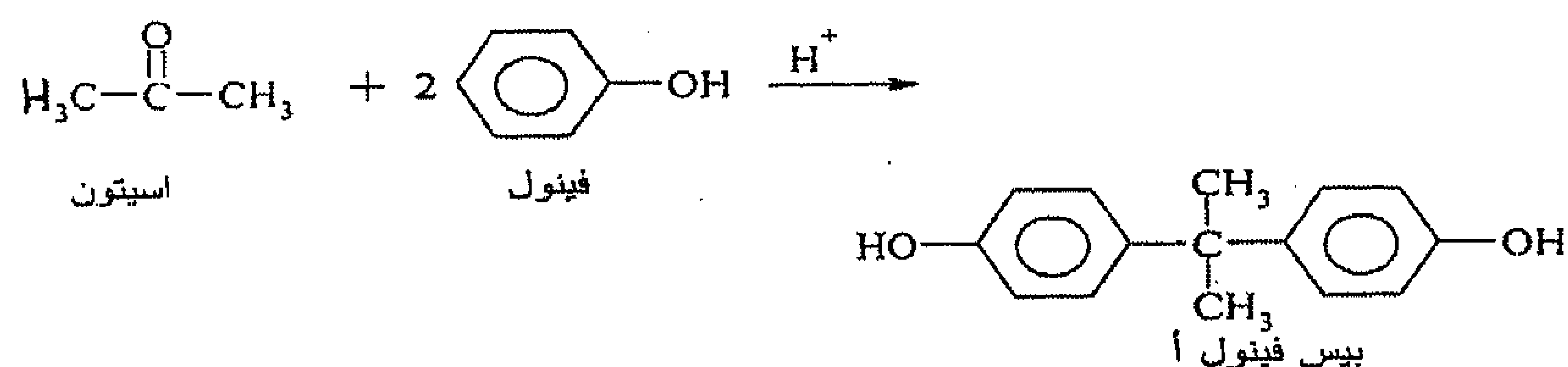
بولى (كربونات الـــ 1و4-فنيلين)

جدول رقم (38) أهم أنواع البولى كربونات.

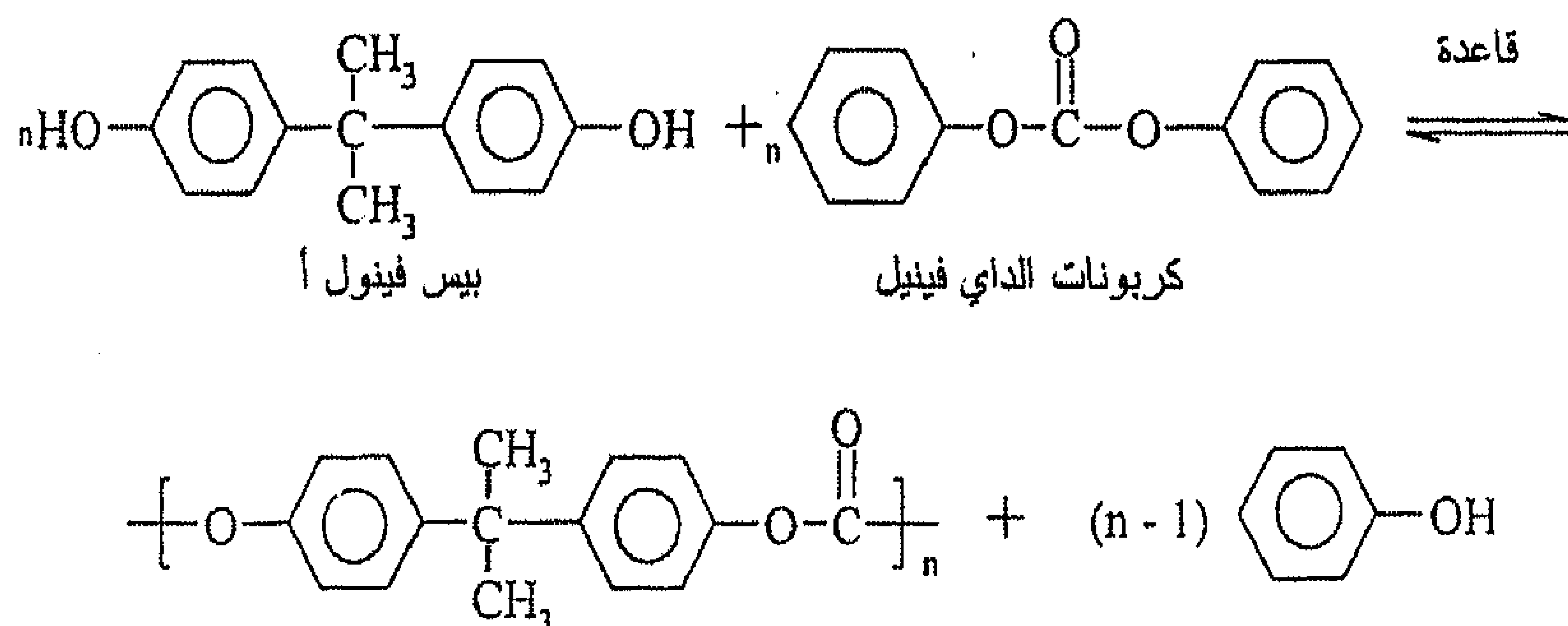
Tm	Tg	التركيب الكيميائى للبوليمر
260 – 240	150	$-(O-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-O-C(=O))-$
260 – 250	180	$-(O-C_6H_2Cl_2-C(CH_3)_2-C_6H_2Cl_2-O-C(=O))-$

225 - 223	147	$-[O-C_6H_4-CH_2-C_6H_4-O-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}]-$
215 - 200	120	$-[O-C_6H_4-CH(C_6H_5)-C_6H_4-O-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}]-$
220 - 200	112	$-[O-C_6H_3(CH(CH_3)_2)-C(CH_3)_2-C_6H_4-O-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}]-$

ويوجد العديد من البولى كربونات المحضرة إلا أن أهمها فى الوقت الحاضر هو بولى كربونات البيس فينولA polycarbonate bisphenol وهو الأسم التجارى للمركب2و2 - بيس هيدروكسى فينيل بروبان والذى يحضر تجارياً كما يلى:

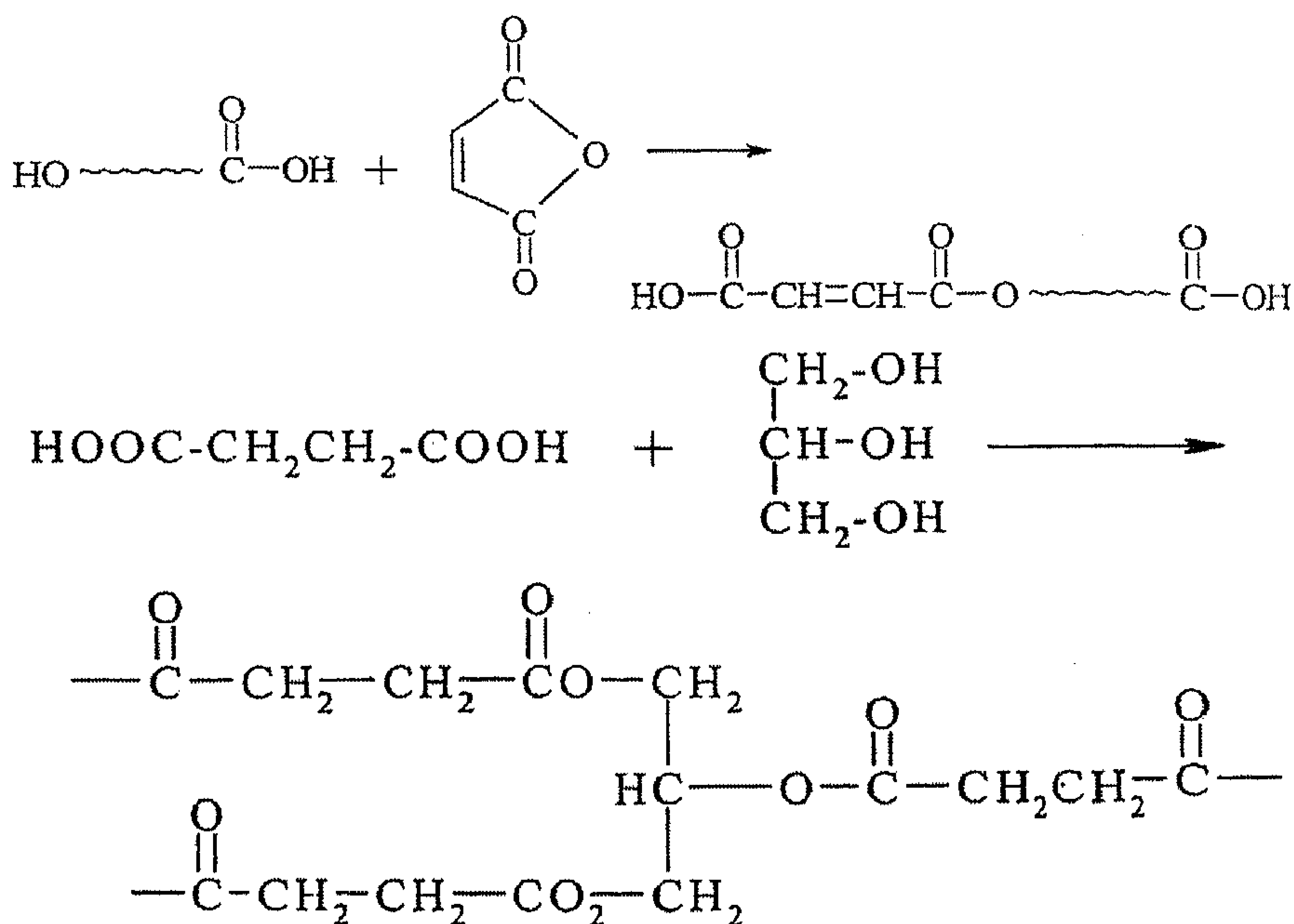


وأهم طريقة شائعة لتحضير البولى كربونات من البيس فينولA هى طريقة تبادل الاسترات كما يلى:

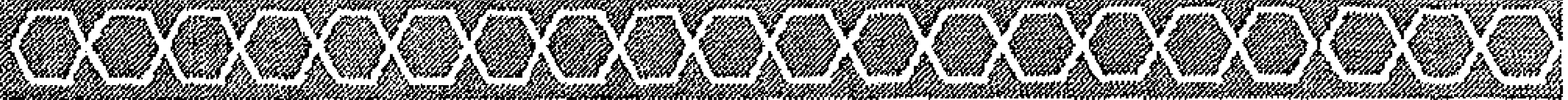


خامساً البولى أسترات المتفرعة والمتشابكة:

تتكون البولى استرات المتفرعة والمتشابكة عند أستخدام مونوميرات تحتوى على أكثر من مجموعتين فعالتين، فيتكون فى البداية بوليمر متفرع ثم يتحول تدريجياً إلى بوليمر متشابك. ومن الأمثلة على ذلك البوليمرات الناتجة من تفاعل حامض السكسنيك مع الجليسرين كما يلى:



ويمكن تحويل البولى استرات الخيطية ذات الأوزان الجزيئية البسيطة إلى بولى أسترات متفرعة أو متشابكة، ذات خصائص مرغوبة كدرجة أنصهارها ودرجة أنتقالها الزجاجى العاليتين. ولقد وجد أنة عند تسخين البولى استرات الخيطية مع حامض الماليك اللامائى تتكون سلاسل بوليمرية جديدة ذات وزن جزيئى عالى، وتحتوى على رابطة رابطة مزدوجة فى السلسلة البوليمرية، ومن هذة الرابطة يمكن تشابك السلاسل البوليمرية مع بعضها وذلك بإستخدام مادة شابكة مناسبة مثل الأستيرين. وتسخين البولى استر الخيطى غير المشبع والأستيرين تتكون الأرتباطات التشابكية كما يلى:



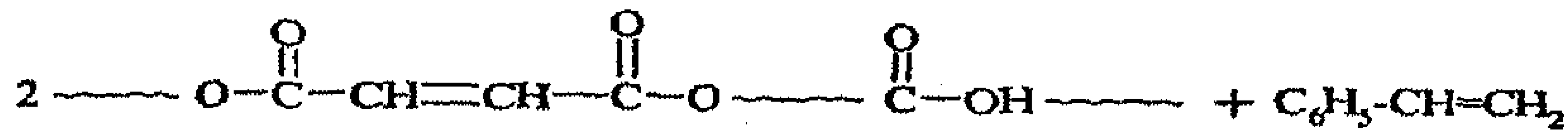
وتتكثف مجموعات الكربوكسيل مع مجموعات الهيدروكسيل الموجودة فى سلاسل بوليمرية أخرى مكونة جزيئات بوليمرية عالية فى الوزن الجزيئى كما يلى:

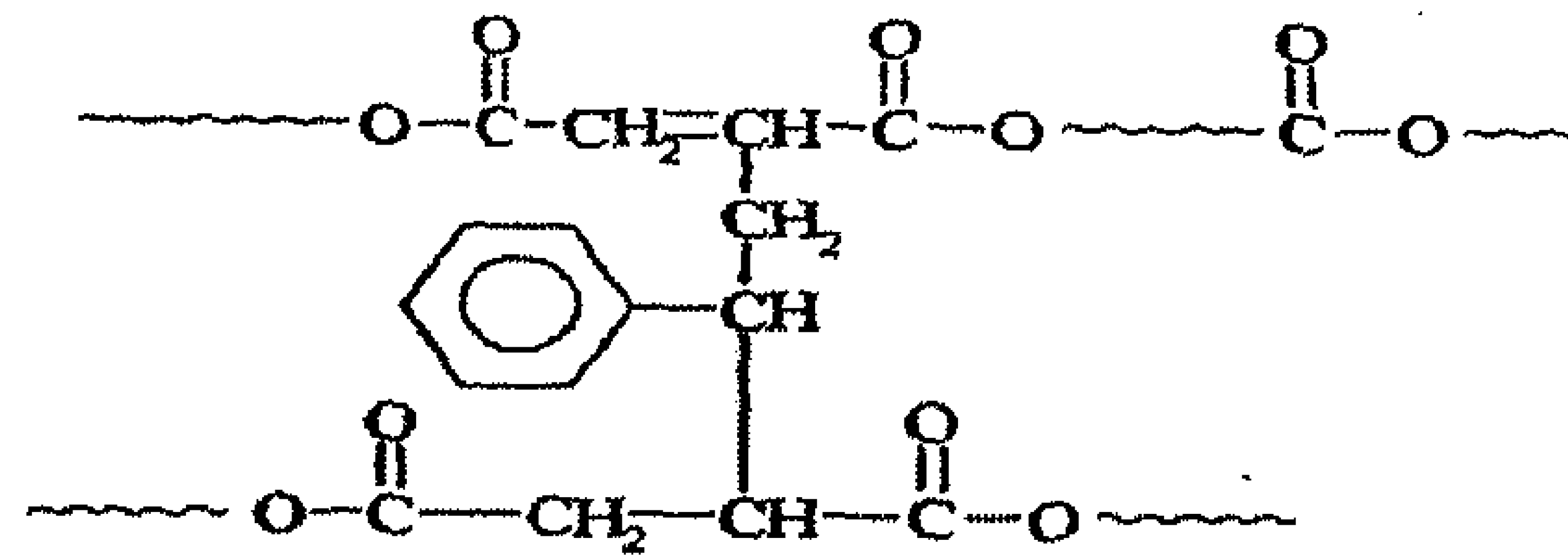
وتضاف كمية محددة من الأستيرين ليحول السلاسل البوليمرية إلى الهيئة الشبكية:

ويمتاز البوليمر المتشابك بصفات ميكانيكية وكيميائية جديدة تجعلها صالحة للأستخدام كمادة بلاستيكية ومواد طلائية. وتسمى البولى استرات المتشابكة بهذة الصورة راتنجات الألكيد.

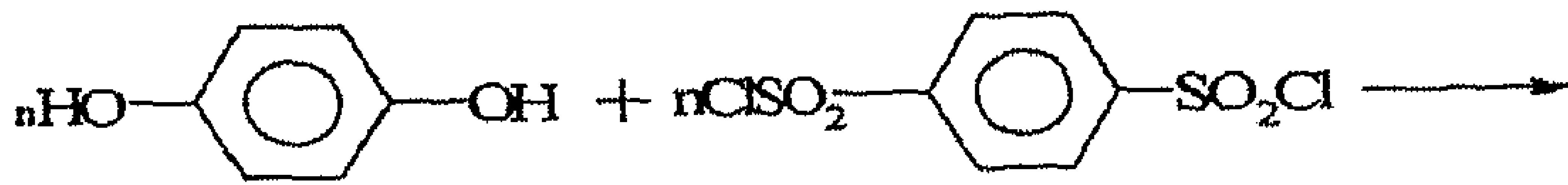
سادساً: البولى استرات المشتقة من أحماض غير كربوكسيلية:

توجد أنواع من البولى استرات التى تحضر من تفاعل أحماض غير كربوكسيلية مع الجلايكولات مثل البولى سلفونات والبولى فوسفات كما يلى:

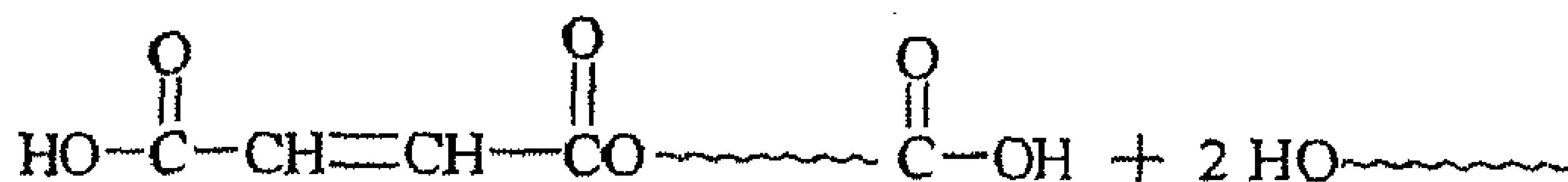


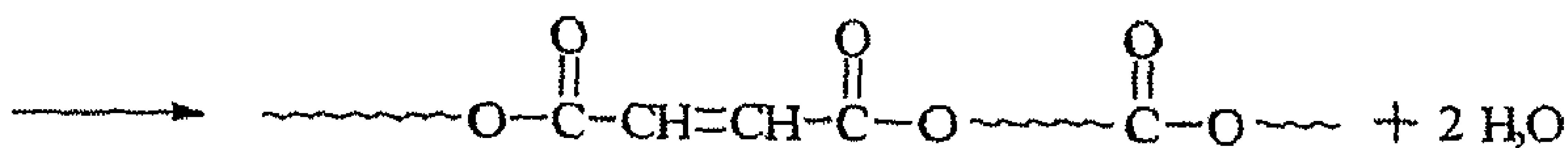


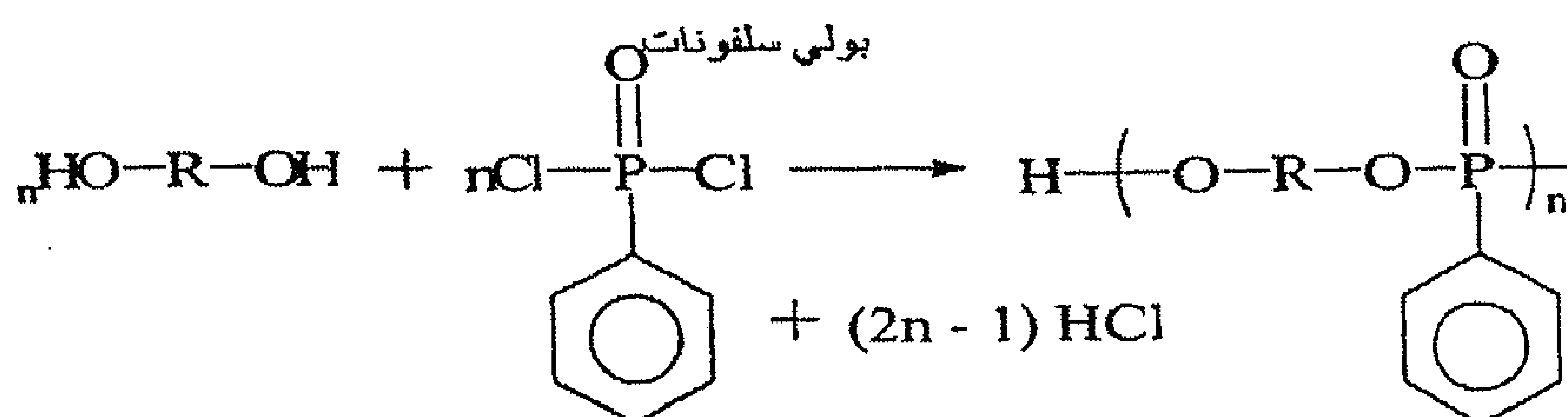
بوليمر متشابك





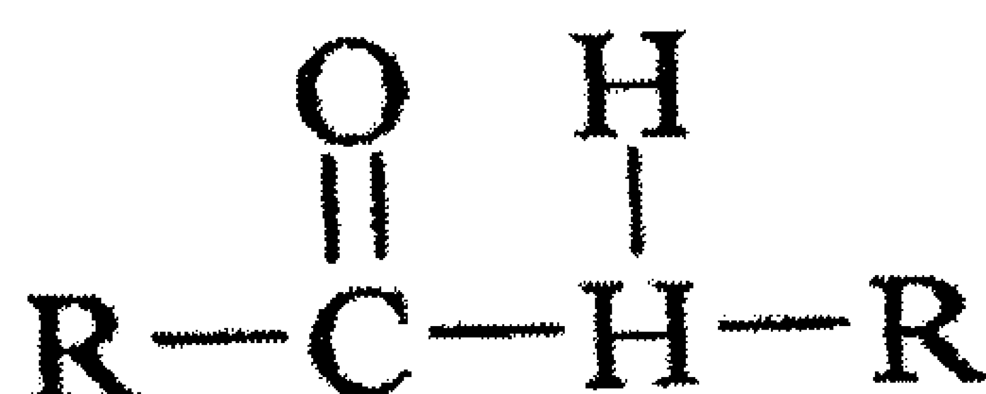






سابعاً البولى أميدات:

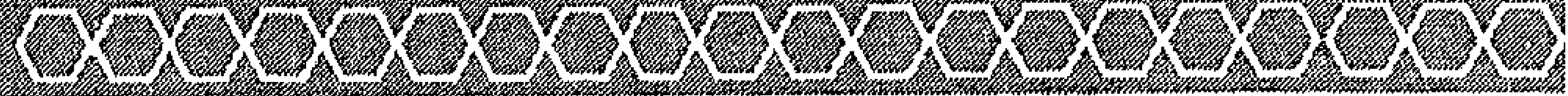
تعرف البولى أميدات تجارياً بإسم النايلون. ولقد أصبح النايلون بديلاً عن الصوف والحرير فى صناعة الألياف الصناعية. ويلاحظ أن الصوف والحرير والشعر والوبر عبارة عن بوليمرات طبيعية بروتينية تكونت فى الخلايا الحيوانية بعمليات حيوية للأحماض الأمينية. وتشترك جميع هذة النواتج الطبيعية مع النايلون بكونها تتكون من وحدات كثيرة مرتبطة مع بعضها ارتباطات أميدية amide linkages



كما يلى:



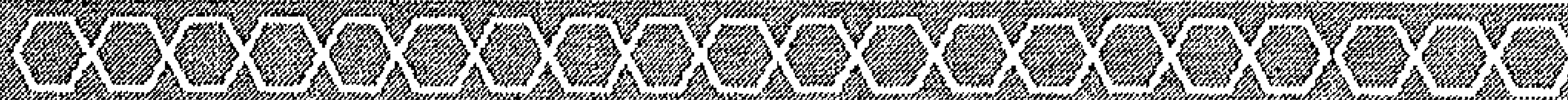
وتدخل خيوط النايلون فى صناعات متنعة مثل صناعة الأنسجة والحبال وصناعة الأطارات المطاطية والأفلام والأنابيب وغيرها من المنتجات الأخرى. وتبدأ درجات إنصهار هذة البوليمرات عند 308م^5 للنايلون – 64 ثم تنخفض فى النايلون – 65الذى يلية إلى 223 م^5 وتنخفض درجات الأنصهار كلما زاد عدد ذرات الكربون بين الأرتباطات الأميدية. ويلاحظ أن البولى أميدات التى يزيد عدد ذرات الكربون فيها عن النايلون66 لاتصلح لصناعة الألياف الصناعية لإنخفاض درجة انصهارها.



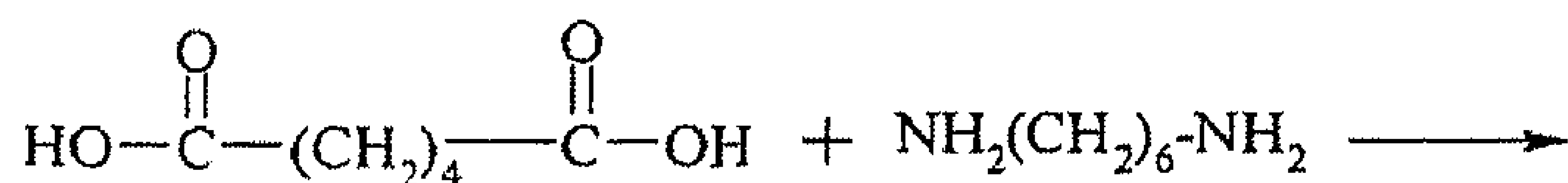
جدول رقم (39) بعض أنواع البولى أميدات ودرجات أنصهارها التقريبية.د

الإسم التجارى	التركيب الكيميائى للوحدة المتكررة	درجة الأنصهار م[5]
نايلون3	$-NH-(CH_2)_2-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-$	330 - 320
نايلون4	$-NH-(CH_2)_3-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-$	265
نايلون5	$-NH-(CH_2)_4-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-$	270 - 250
نايلون6	$-NH-(CH_2)_5-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-$	215
نايلون7	$-NH-(CH_2)_6-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-$	233
نايلون8	$-NH-(CH_2)_7-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-$	200 - 195
نايلون9	$-NH-(CH_2)_8-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-$	200
نايلون10	$-NH-(CH_2)_9-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-$	188

درجة الأنصهار م5	التركيب الكيميائى للوحدة المتكررة	الإسم التجارى
190 - 185	$-NH-(CH_2)_{10}-\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}-$	نايلون11
180	$-NH-(CH_2)_{11}-\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}-$	نايلون12
308	$-NH-(CH_2)_4-NH-\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}-(CH_2)_4-\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}-$	نايلون64
223	$-NH-(CH_2)_5-NH-\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}-(CH_2)_4-\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}-$	نايلون65
265	$-NH-(CH_2)_6-NH-\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}-(CH_2)_4-\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}-$	نايلون66
236	$-NH-(CH_2)_4-NH-\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}-(CH_2)_8-\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}-$	نايلون104
186	$-NH-(CH_2)_5-NH-\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}-(CH_2)_8-\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}-$	نايلون105
228	$-NH-(CH_2)_6-NH-\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}-(CH_2)_8-\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}-$	نايلون106

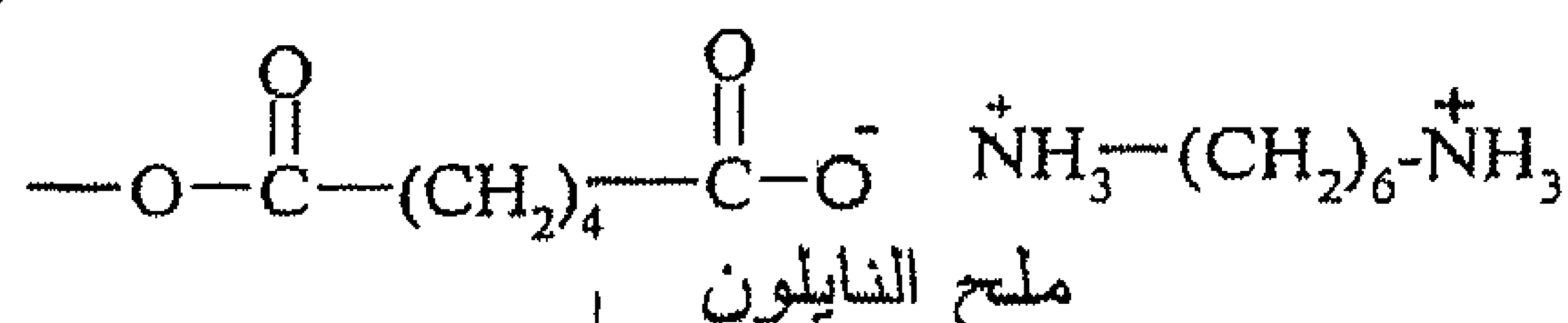


كما يلاحظ أن درجات أنصهار البولى اميدات الأروماتية عالية نسبياً مقارنة بدرجات انصهار البولى أسترات. ويعد النايلون – 66 من أجود أنواع البولى أميدات لأنتاج الألياف الصناعية ثم يلية البولى أوميجا - كابروأميد، وهما يحضران كالتالى:

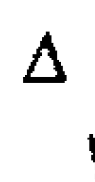


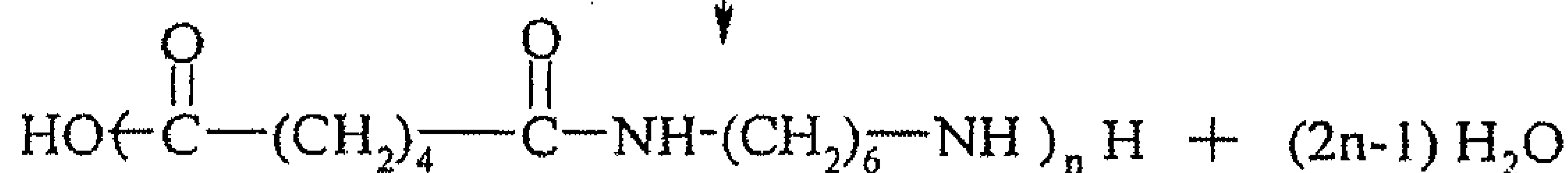
Adipic acid

حمض الأديبيك



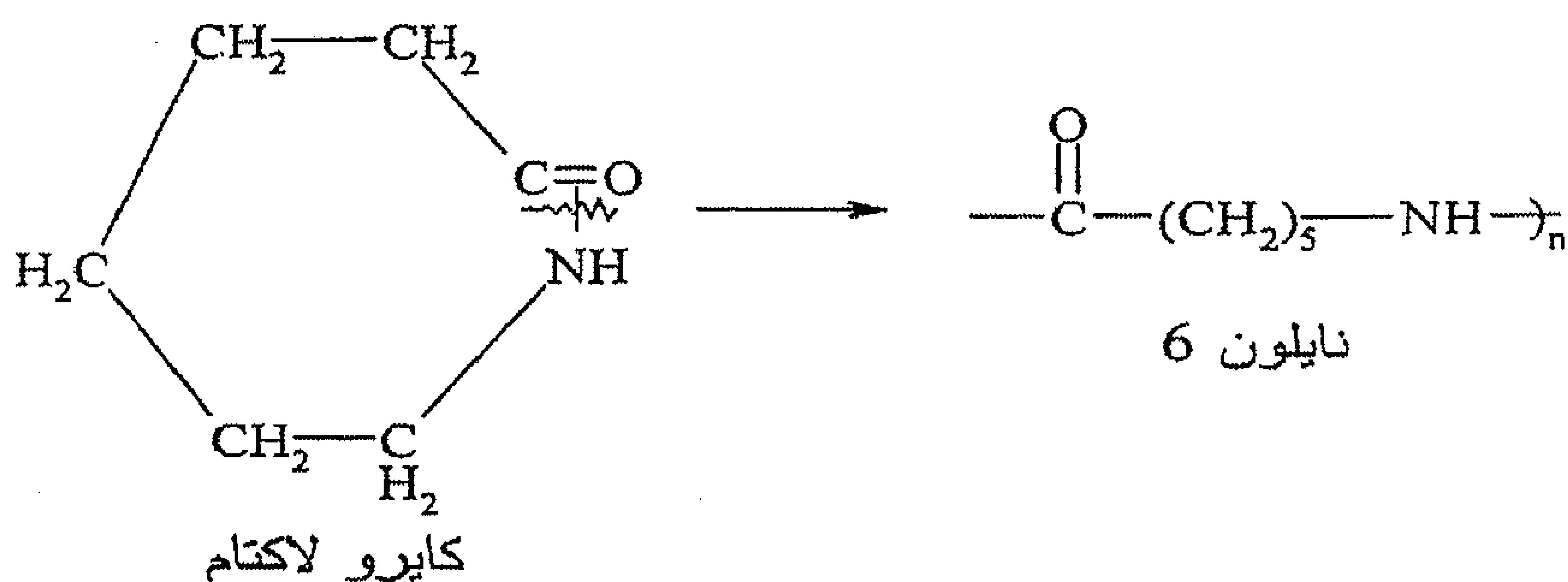
ملح النايلون





نايلون 66

ويحضر النايلون- 6 على النطاق التجارى من الكابرولاكتام الذى يمكن بلمرتة آيونياً أو كاتيونياً كما يلى:



ثامناً: البولى يوريا

البولى يوريا أحد انواع البولى أميدات وذلك لوجود روابط أميدية فى السلسلة البوليمرية ولهذة البوليمرات التركيب الأتى:

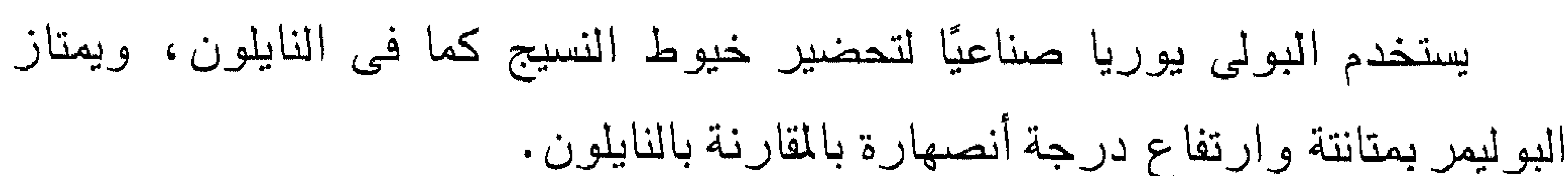
$$\sim\sim\sim HN-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-NH-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-NH-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-NH\sim\sim\sim$$



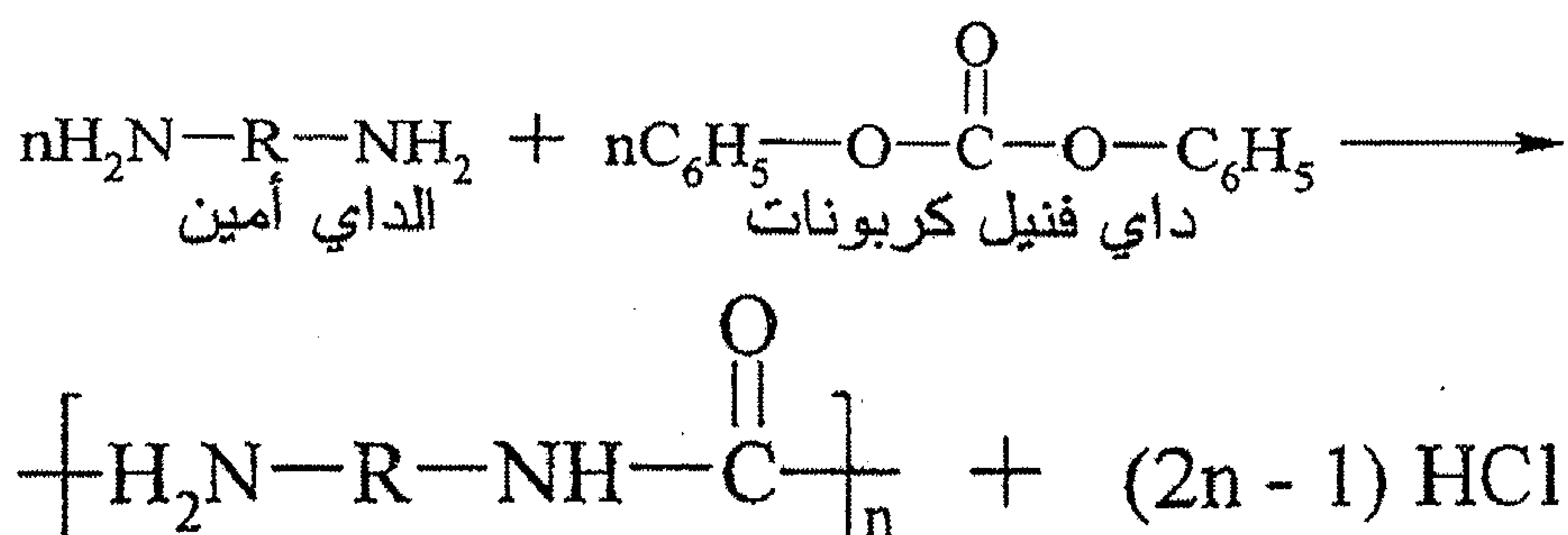
1 - **معالجة الفوسجين بثنائى الأمين:**

$$\underset{\text{الداي أمين}}{nH_2N-R-NH_2} + \underset{\text{الفوسجين}}{nCl-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-Cl} \longrightarrow$$

$$\left[H_2N-R-NH-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}\right]_n + (2n-1)\,HCl$$

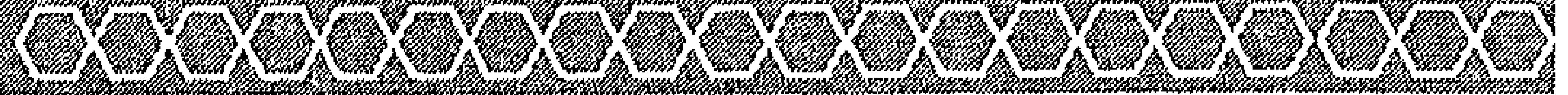

يستخدم البولى يوريا صناعيًا لتحضير خيوط النسيج كما فى النايلون، ويمتاز البوليمر بمتانتة وارتفاع درجة أنصهارة بالمقارنة بالنايلون.

2 - **تفاعل مركبات الداى أمين مع داى فينيل كربونات:**

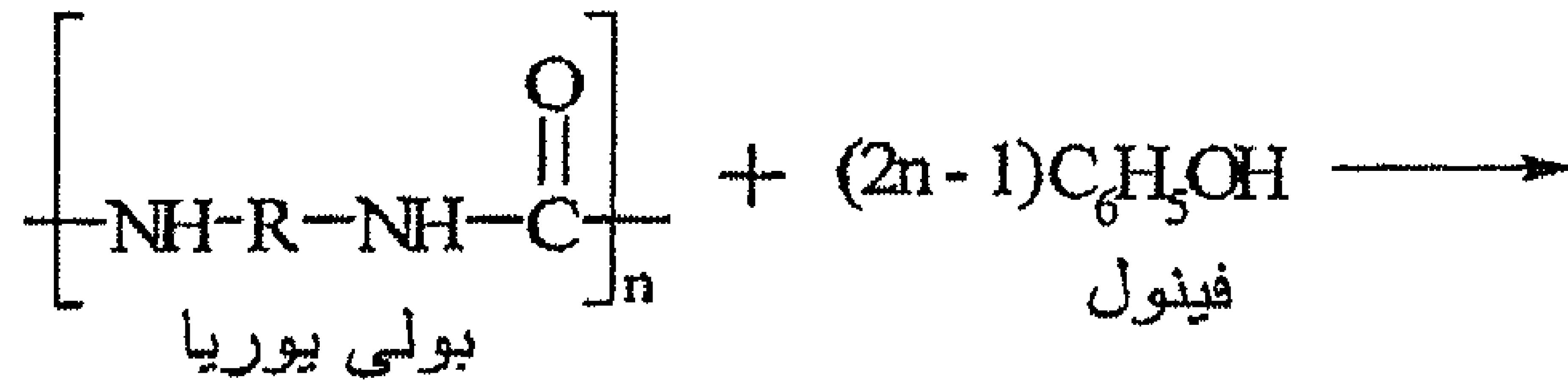


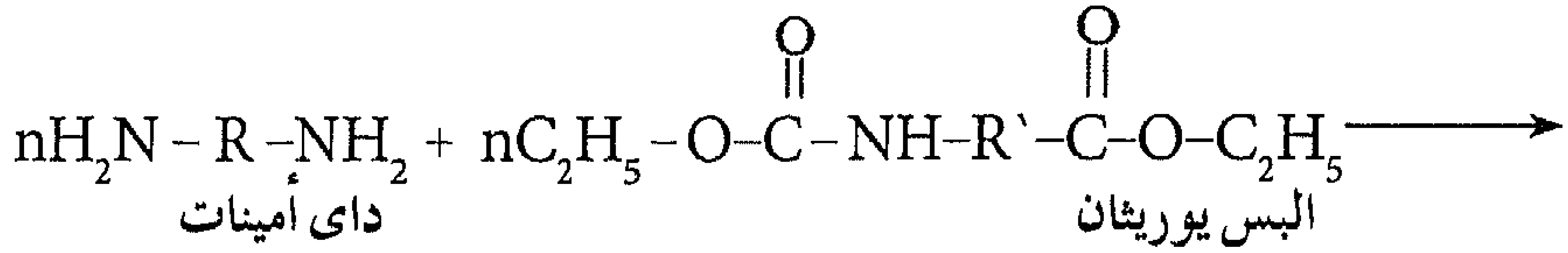
$$\underset{\text{الداي أمين}}{nH_2N-R-NH_2} + \underset{\text{داي فنيل كربونات}}{nC_6H_5-O-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O-C_6H_5} \longrightarrow$$

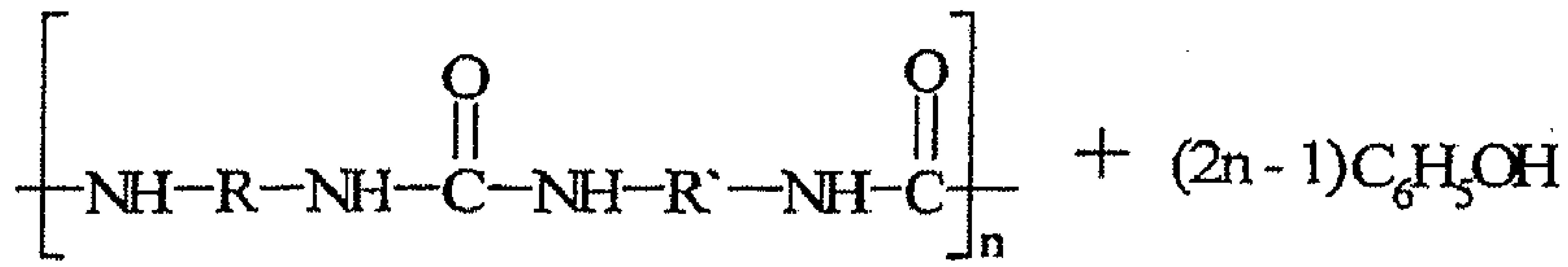
$$\left[H_2N-R-NH-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}\right]_n + (2n-1)\,HCl$$



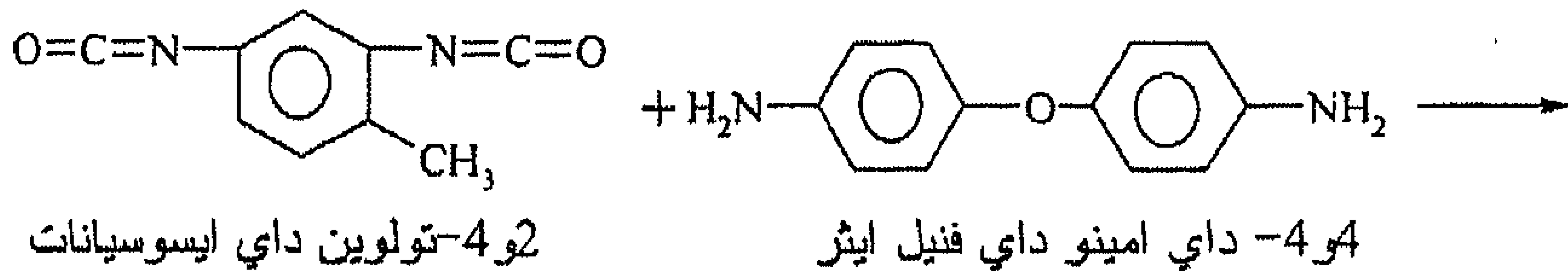
3 - **تفاعل مشتقات البس يوريثان مع داى أمينات:**

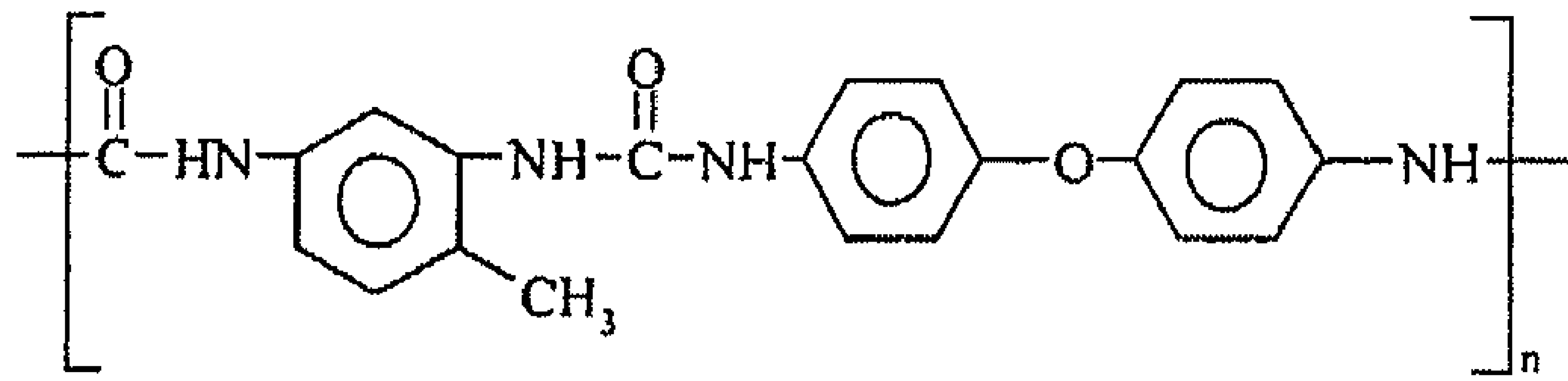






4 - **تفاعل الأيزوسيانات مع الأمينات الثنائية:**



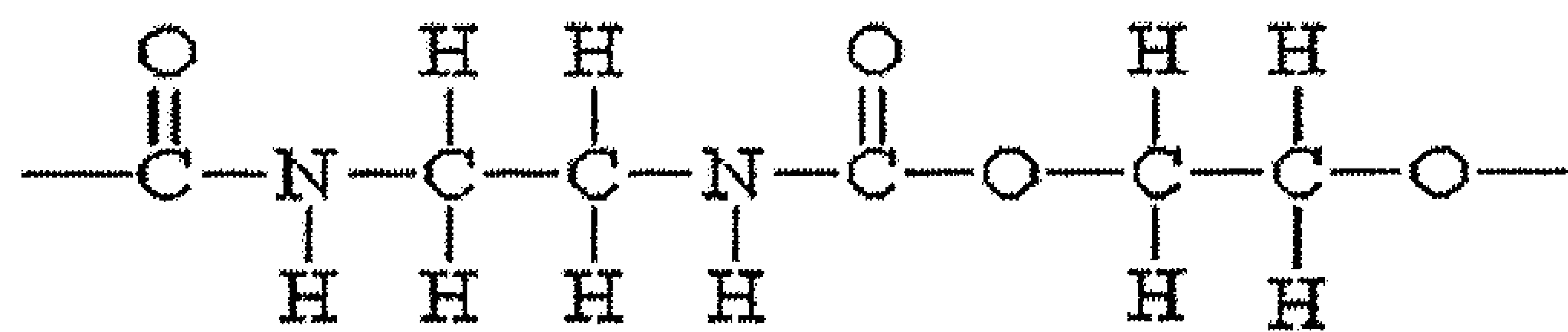


تاسعاً: بولى يوريثان:

ظهرت هذه اللدائن فى ألمانيا خلال الحرب العالمية الثانية عام ١٩٤٠م على يد العالم باير. ولقد لاقى هذا البوليمر استخدامات محدودة فى ألمانيا فى مجال الألياف الصناعية فى بادىء الأمر، وذلك لأرتفاع سعرة وذلك بالمقارنة ببوليمرات أخرى ذات صفات مماثلة، ولذلك لم ينتشر استعمالة بكثرة فى ذلك الوقت. ولقد استمرت الدراسات فى المانيا خلال فترة الحرب العالمية الأولى لتطوير الأستخدامات الأخرى لهذا المنتج حيث تم التوصل

إلى العديد من الأستخدامات الكثيرة ومنها استخدامة فى مجال الطلاء وصناعة اللواصق وصناعة الأسفنج الصلب المستخدم فى حفظ الأجهزة والألات أثناء النقل. وبعد أن تسربت المعلومات حول هذا البوليمر بعد أنتهاء الحرب العالمية الأولى لاقت الأعجاب فى كثير من الدول الأخرى. وأستمرت الدراسات وتم تطوير المنتج وبدأ استخدام البوليمر فى صناعة الاسفنجات المرنة فى أوائل الخمسينات من القرن الماضى. تتواجد لدائن البولى يوريثان على عدة أشكال منها الرغوى عالى المرونة مثل الأسفنج ومنها الرغوى الأقل مرونة ، و منها أيضاً غير الرغوى الذى يصلح للتشكيل والتصنيع بطريقة الصب والبثق.

ويسمى مركب البولى يوريثان ايضاً بولى كاربامات نسبة إلى حامض الكارباميك (H2N–COOH) ويوجد تشابة بين تركيب البولى يوريا والبولى يوريثان حيث يمكن اعتبارهما مشتقات حامض الكربونيك. وللبولى يوريثان العديد من الاستعمالات فى صناعة الألياف والخيوط خاصة المرنة منها والمواد اللاصقة والطلاءات والمطاط وصناعة البلاستيك الأسفنجى بنوعية الصلب والمرن.

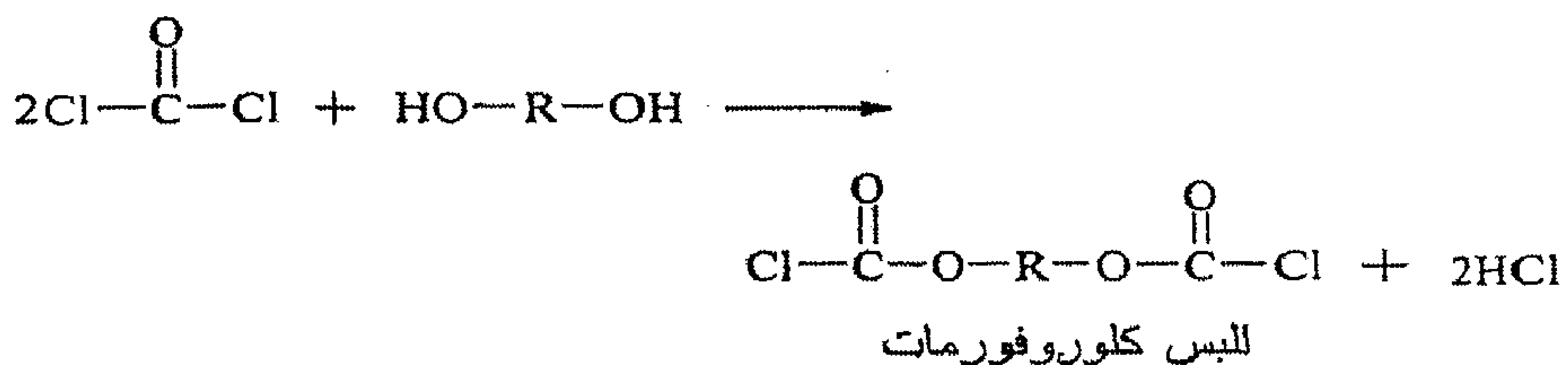


Polyurethane

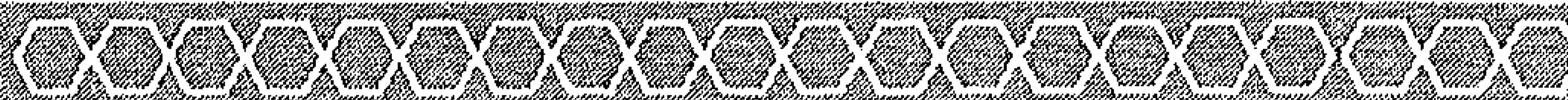
طرق تحضير البولى يوريثان(بولى كاربامات):

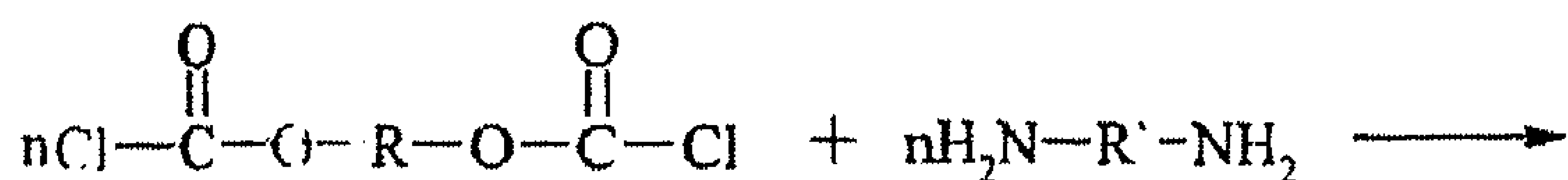
1 - تفاعل بس كلوروفورمات مع داى امينات:

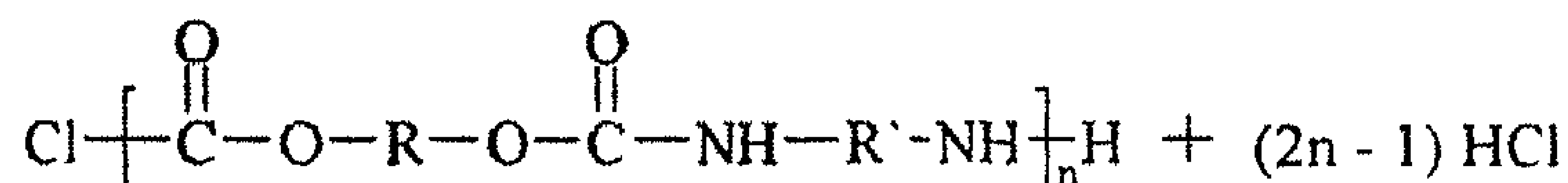
يتم تحضير البس كلوروفورمات من تفاعل الفوسجين مع الدايولاتDiols كما يلى:



ثم يتفاعل البس كلوروفورمات مع داى امينات كما يلى:

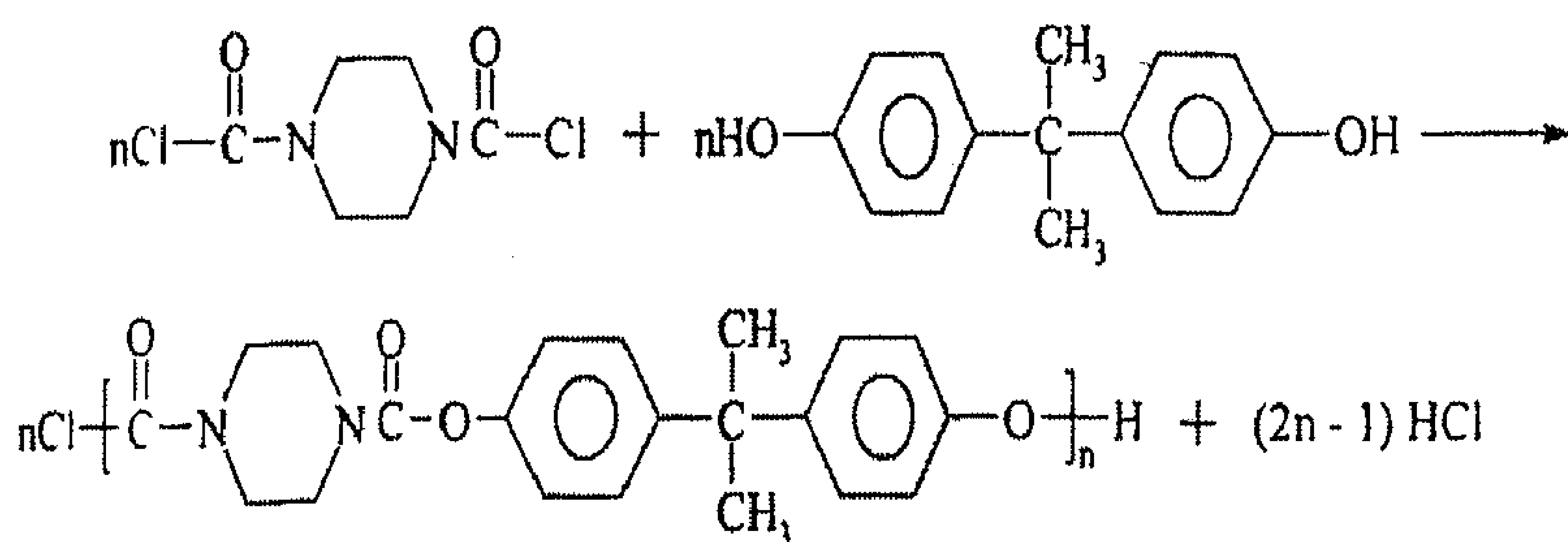






و تفاعل الفوسجين فى الخطوة الأولى أسرع من تفاعل البس كلوروفورمات مع داى أمين. والبوليمر الناتج من التفاعل لة درجة أنصهار ودرجة تلين أقل مما للبولى اميدات.

2 - تفاعل كلوريد البس الكرباموبل مع البس فينولات كما يلى:

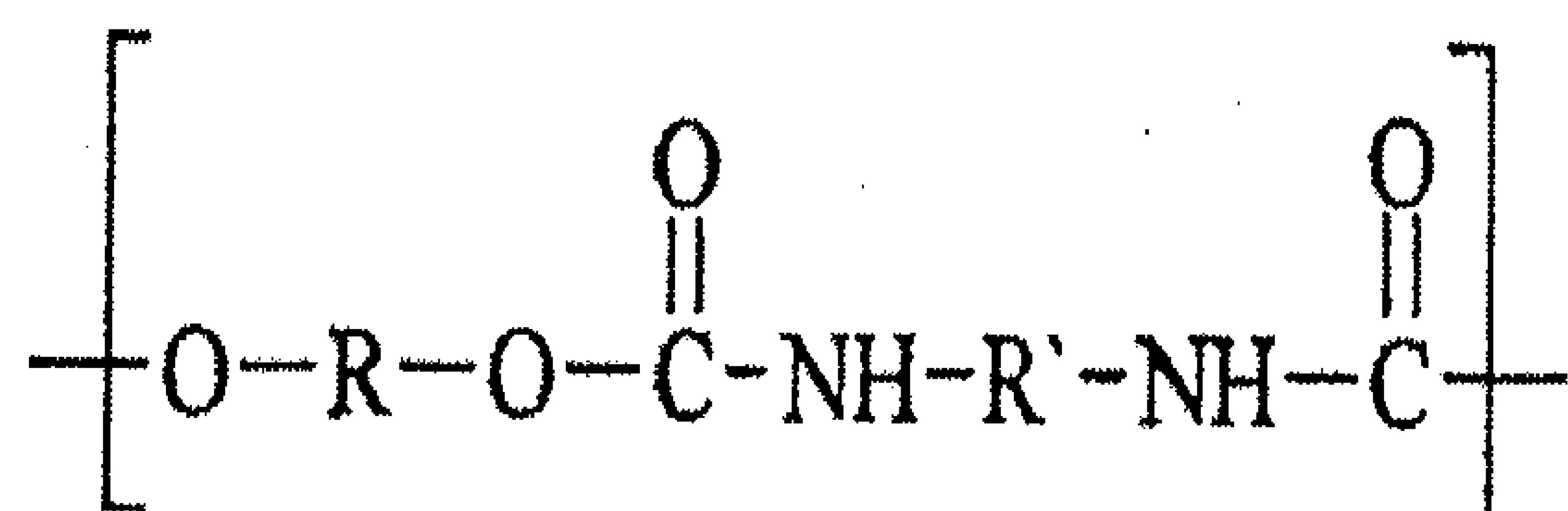


بولى يوريثان

3 - اضافة الكحولات إلى داى ايزوسيانات:

يمكن إسراع التفاعل بإضافة كميات قليلة من أمين أو من ملح معدنى كعامل مساعد:



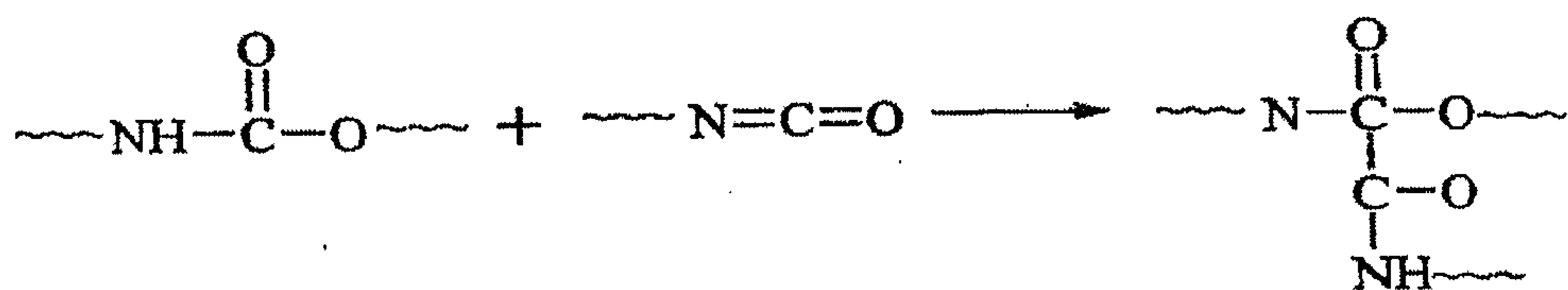


ويمكن إستخدام البولى يوريثان المحضر بهذة الطريقة فى صناعة الألياف المرنة أو المركبات المطاطية، عن طريق إجراء البلمرة المشتركةcopolymerization بين البولى يوريثان وبولى أستر منخفض الوزن الجزيئى حيث يحدث التفاعل بين نهايات البولى استر المنتهية بمجموعات الهيدروكسيل، وبين مجموعة الأيزوسيانات الحرة فى البولى يوريثان كما هو موضح فى المعادلة التالية:

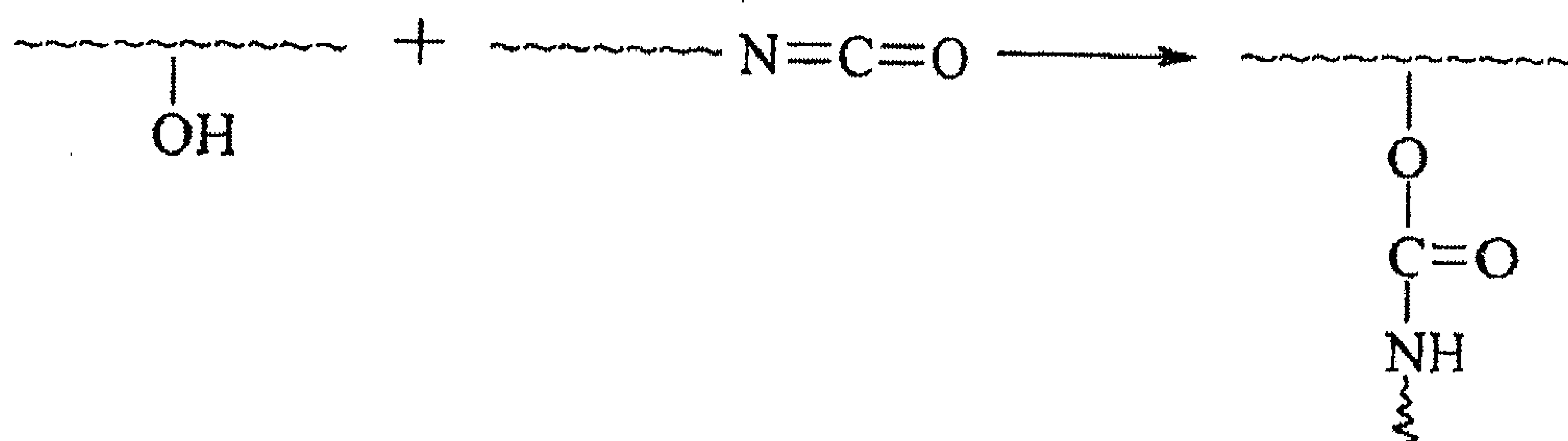
$$\sim\sim\sim OH + \sim\sim\sim N=C=O \longrightarrow NH-\overset{\overset{\Large O}{\|}}{C}-O\sim\sim\sim$$

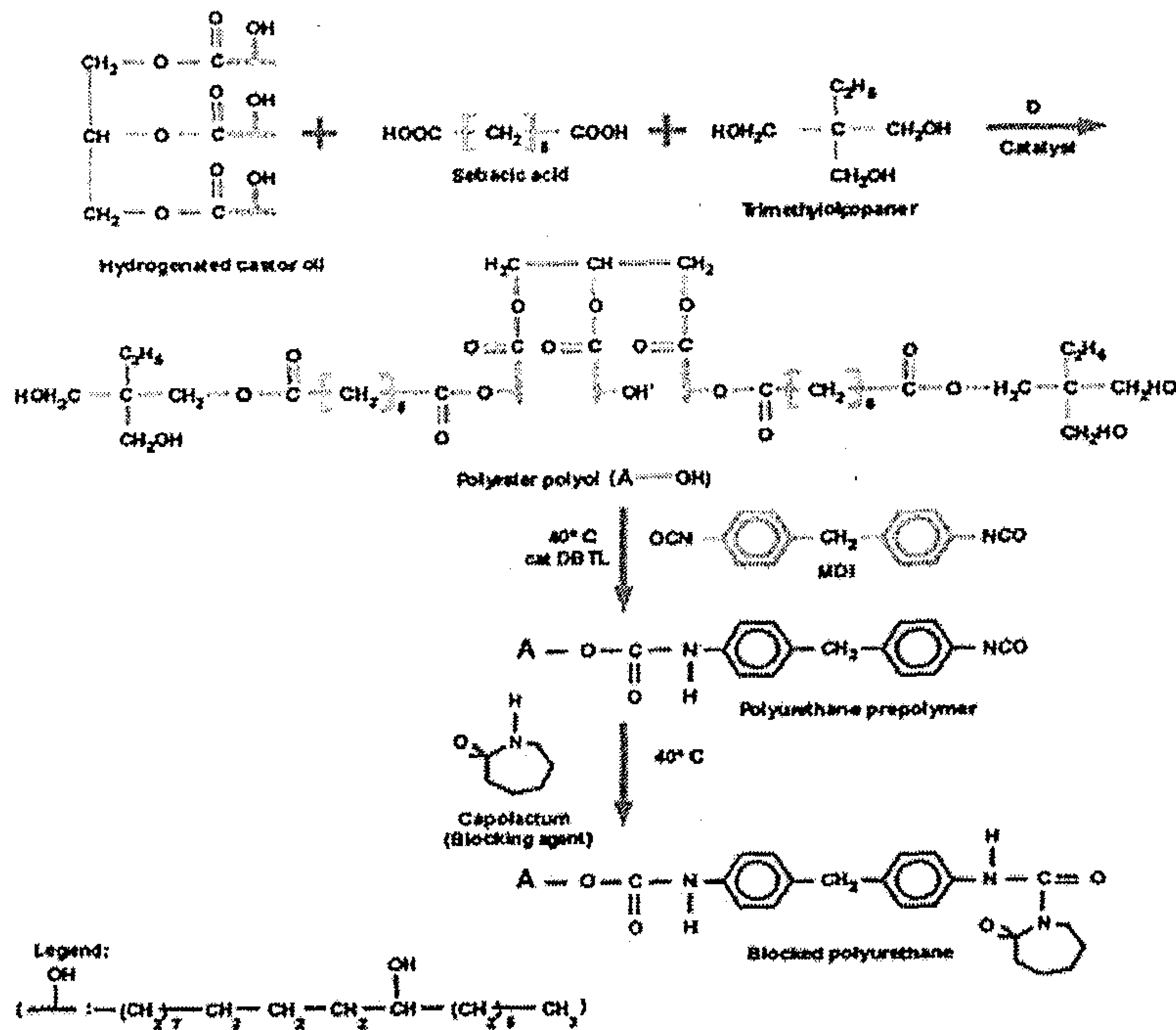
بولى أستر ‏ ‏ ‏ بولى يوريثان ‏ ‏ ‏ بوليمر مشترك (كوبوليمر)

ويمكن تحويل الكوبوليمر السابق إلى مادة مطاطية بتفاعلها مع كمية أضافية من البولى يوريثان حيث ينتج بوليمر مشترك متشابك لة مجموعات رابطة من نوع جديد تسمى ألوفانات allophanat كما يلى:



وقد امكن تحضير بولى يوريثان متشابك بتفاعل البولى يوريثان مع أستر محضر من كحول متعدد الهيدروكسيل فيكون بذلك محتوياً على مجموعات هيدروكسيل جانبية حرة يمكنها التفاعل مع مجموعات الأيزوسيانات الحرة كما يلى:





من طرق تحضير الايزوسيانات

البولى يوريثان المسامى (الأسفنجى)

تستخدم كميات كبيرة من البولى يوريثان على صورة كتل مسامية تسمى بالرغوة أو البلاستيك المسامى ويصنع على نوعين هما:

1 - البلاستيك المسامى المرن.

2 - البلاستيك المسامى الصلد. ويستخدم النوع الأول فى كثير من الأغراض منها صناعة الأثاث ومقاعد السيارات، بينما يستخدم النوع الثانى لتغليف الأجهزة أثناء شحنها، وفى تغطية الأسقف بغرض المحافظة على الحرارة. ويوجد طرق عديدة لصناعة البلاستيك المسامى وفقاً لنوع البوليمر ولكن بشكل عام توجد طريقتان:

طرق صناعة البلاستيك المسامى (الرغوى):

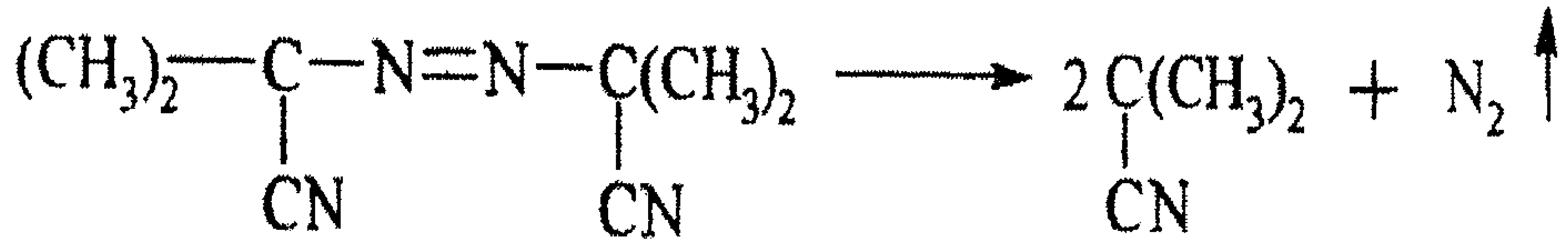
الطريقة الأولى: الطريقة الميكانيكية:

يتم فى هذة الطريقة نفخ مصهور البوليمر بطرق ميكانيكية مثل إستخدام تيار من غاز خامل ينطلق بسرعة مناسبة خلال عجينة البلاستيك، فتتكون تجاويف ومسامات كثيرة

بفعل فقاعات الغاز، وهكذا يتكون بوليمر مسامى رغوى تتخللة فقاعات هوائية. وتعتبر هذة الطريقة غير ناجحة مع بعض البوليمرات الأخرى مثل البولى ستيرين المسامى.

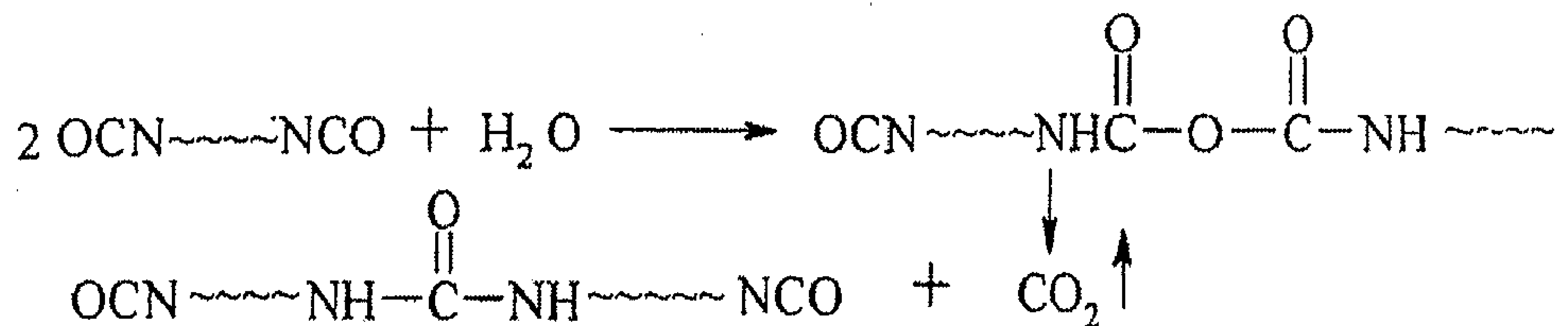
الطريقة الثانية: الطريقة الكيميائية:

تكون بإستخدام مواد كيميائية غير مستقرة تتفكك بتأثير الحرارة وينتج غازات داخل العجينة البلاستيكية فتسلك كعوامل نافخةfoaming agents. ومن المواد المستعملة لهذا الغرض مادة الأزوبس ايزوبيوتيرونتريلAIBN التى تتفكك عند تسخينها فوق درجة حرارة 45م[5] وينتج عنها غاز النيتروجين كما هو موضح بالمعادلة التالية:



$$(CH_3)_2-\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{C}}-N{=}N-\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{C}}(CH_3)_2 \longrightarrow 2\,\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{C}}(CH_3)_2 + N_2\uparrow$$

وبالاضافة إلى المواد النافخة يضاف إلى المصهور بعض المواد المستحلبةEmulsifires ومثبتاتstabiluzers بغرض تثبيت البوليمر الرغوى. وبالنسبة إلى البولى يوريثان الرغوى فيمكن تحضيرة بدون إضافة مواد نافخة وذلك لأمكانية تفاعل مجموعات الأيزوسيانات فى البولى يوريثان مع مركبات خاصة، بحيث تحرر غازات وأبخرة تعمل كعوامل نافخة. ولقد وجد أنة عند إضافة كميات محددة من الماء إلى البولى يوريثان منخفض الوزن الجزيئى والتى تنتهى سلاسلة بمجموعات الأيزوسيانات يؤدى إلى التفاعل وتكوين روابط أميدية) -NH-CO-) مثل تلك الموجودة فى اليوريا، ومصحوبة بفقدان جزيئات من غاز ثانى أوكسيد الكربون. ويعمل هذا التفاعل على زيادة الوزن الجزيئى للبوليمر من ناحية، ويقوم ثانى أوكسيد الكربون الناتج بعملية النفخ مكوناً البولى يوريثان الرغوى كما يلى:

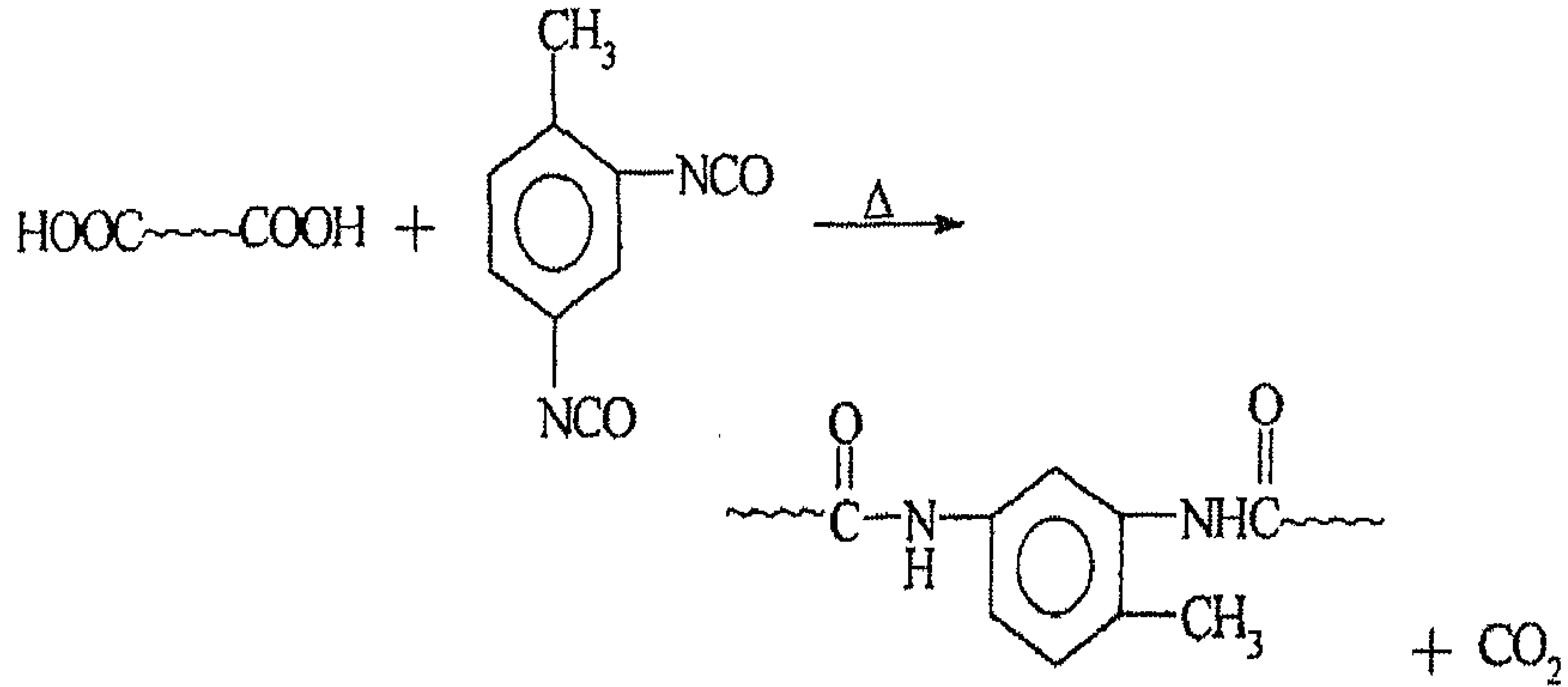


$$2\,OCN\sim\sim NCO + H_2O \longrightarrow OCN\sim\sim NH\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH\sim\sim$$

$$\downarrow$$

$$OCN\sim\sim NH-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH\sim\sim NCO + CO_2\uparrow$$

أما البولى استرات المنتهية بالكربوكسيل فتتفاعل مع الأيزوسيانات لتحضير البلاستيك الرغوى المرن حيث تتكون المجموعات الأميدية amide linkage



أما داى ايزوسيات المألوفة الأستعمال لهذا الغرض فهى مزيج من:

2، 4، 6،3 – داى أيزوسيانات الطولوين toluenediisocyanate

وكذلك 4، 4 – داى فينيل ميثان– داى أيزوسيانات

4، 4 – diphenylmethane diisocyanate

وتعجل هذة التفاعلات عادة بواسطة بعض الأملاح الفلزية مثل:2 – إيثيل هكسوات القصديروز stannous-2- ethyl hexoate وكذلك بعض الأمينات الثلاثية مثل:

Diazabicyclo-2-2-2-octane

والبولى يوريثان متعددة الأستعمالات ، لكن أهمها فى الوقت الحاضر هو البلاستيك الرغوى للتنجيد ، فتعمل منه الوسائد والحشوات لأثاث المنازل والسيارات، كما تستخدم الرغويات المرنة فى التغليف وتكسية بعض المنسوجات وفى التنجيد ، وفى صنع مقاعد السيارات والطائرات وغير ذلك من الأغراض.

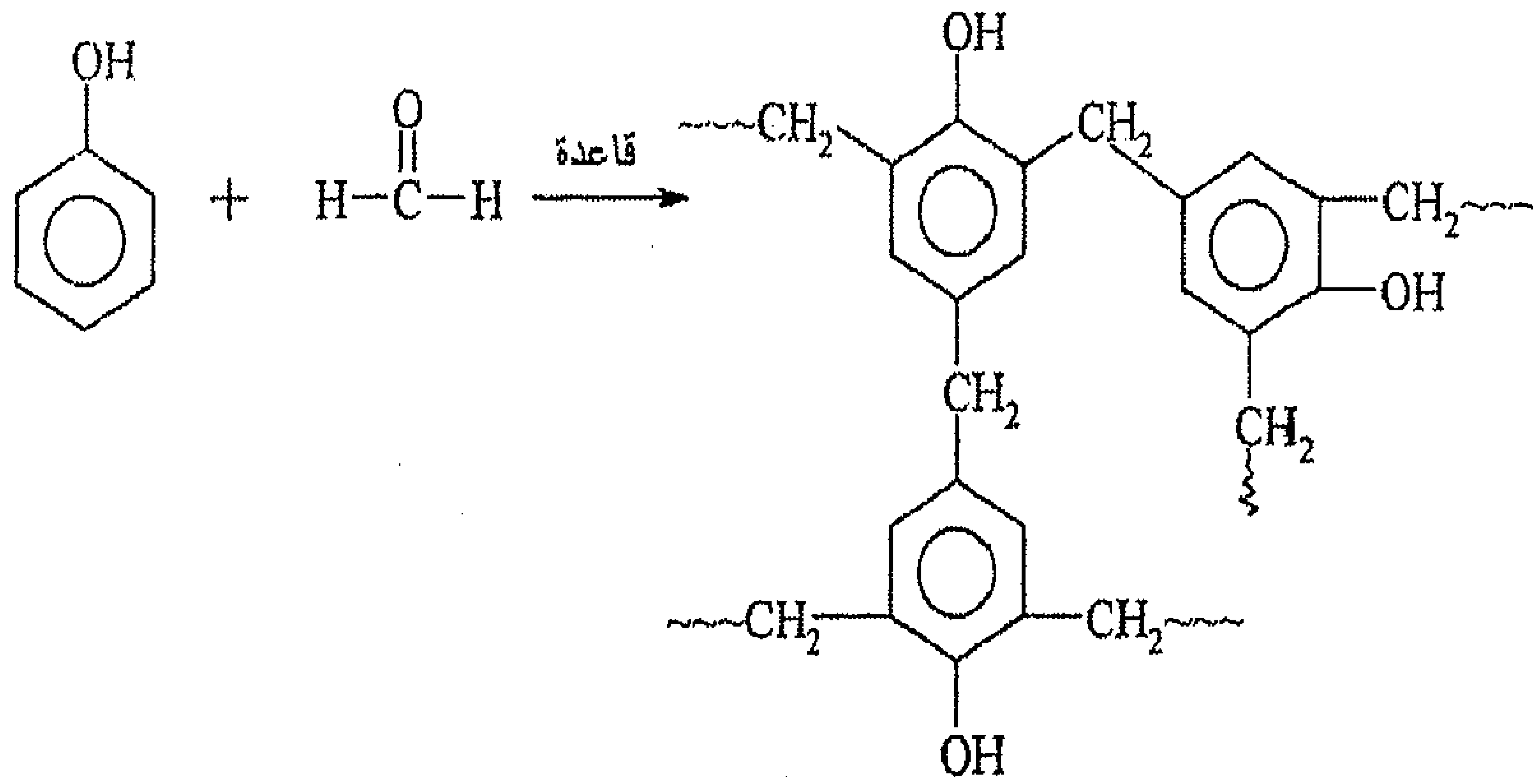
راتنجات الفينول والفورمالدهيد

تعتبر هذة البوليمرات من أقدم أنواع البوليمرات الصناعية المصنعة.

طرق تحضير بولى فينول فورمالدهيد: يتم التحضير بطريقيتين هما:

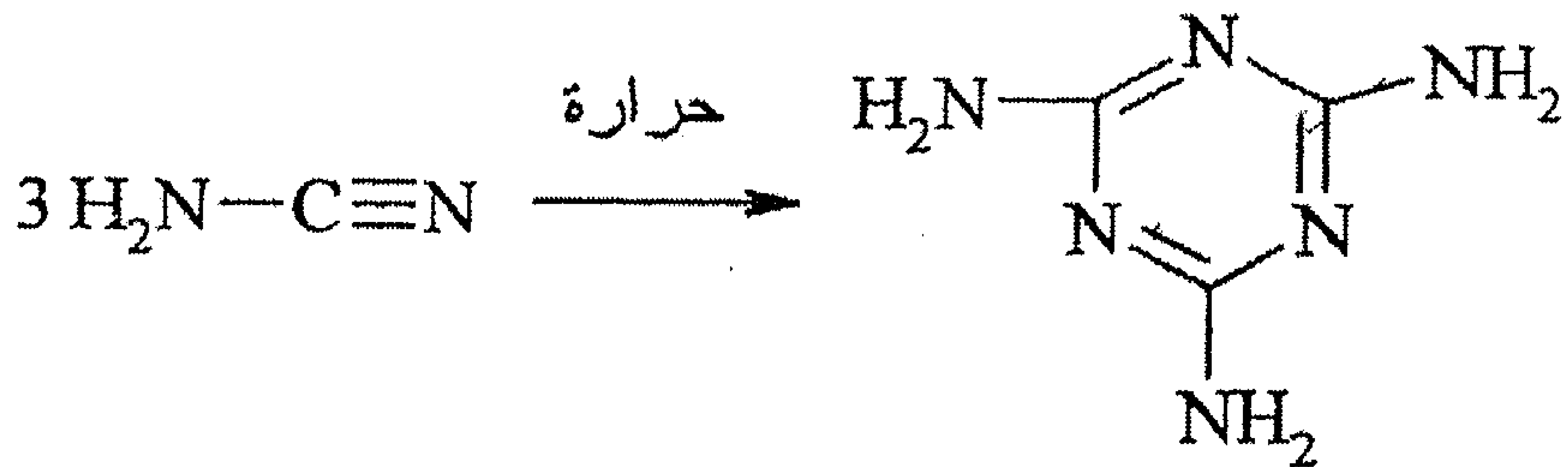
الطريقة الأولى: يستخدم فيها عامل مساعد قاعدى ويتكون فى البداية بوليمر يسمى ريسول ، وعند معالجتة بالحرارة يتحول إلى بوليمر صلب .

الطريقة الثانية: يستخدم فيها عامل مساعد حامضى ويتكون فى البداية بوليمر يسمى نوفولاك الذى يتطلب إضافة كميات جديدة من الفورمالدهيد ليأخذ البوليمر تركيبة النهائى كما يلى:

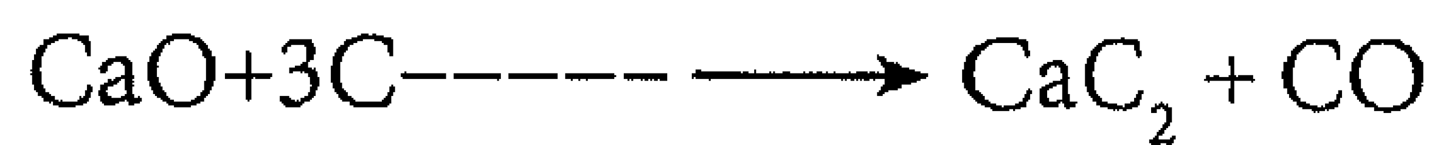


راتنجات الميلامين فورمالدهيد

الميلامين جزيئة حلقية غير متجانسة ويمكن تحضيرة من بلمرة ثلاثة جزيئات من السياناميدcyanamide كما يلى :



ويحضر السياناميد من الجير الحى والكربون كما يلى:



الفصل التاسع عشر

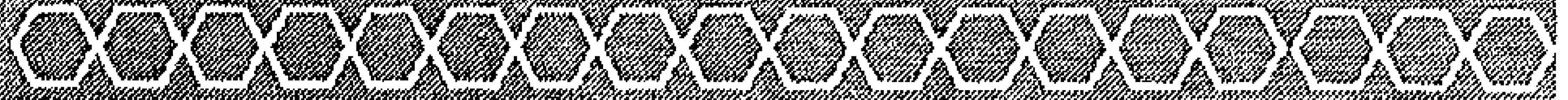
الاستخدامات العملية للبوليمرات

تستخدم البوليمرات فى خمسة مجالات صناعية منها ثلاثة رئيسية تكون فيها البوليمرات المكون الرئيسى فى إنتاج المواد المطاطية وتسمى مواد اللاتكس فى بعض التطبيقات، والألياف الصناعية، والبلاستيك وتسمى فى بعض الأحيان الراتنجات، كا تستخدم فى صناعة البويات ومواد اللصق. ويعتمد تحديد نوع الأستخدام المطلوب للبوليمر على الصفات الطبيعية والكيميائية التى يتميز بها البوليمر. وفيما يلى نبذة عن الصفات التركيبية لكل نوع.

أولاً: المواد المطاطية: تم إكتشاف عملية الترابط العرضى بين جزيئات البوليمرات الخطية عام 1839م بواسطة العالم الأمريكى تشارلز جوديير الذى أكتشف بطريقة الصدفة عملية ترابط المطاط عرضياً بواسطة الكبريت، والتى سميت عملية الفلكنة vulcanization وكان لها أثر كبير فى تطوير صناعة المطاط الصناعى. وعلى عكس اللدائن الحرارية التى تتميز بوجود ترابط ضعيف جداً بين الجزيئات الخطية يسمح بتشكيلها بسهولة، تتميز اللدائن المترابطة عرضياً بوجود ترابط متكافىء بين الجزيئات يجعلها متصلة أتصالاً قوياً، يمنع إمكانية إعادة تشكيلها بعد إدخال هذا الترابط بين الجزيئات، وأى محاولة لقطع هذا الترابط يؤدى إلى تلف الجزء المصنوع من هذة البوليمرات. وتعتبر البوليمرات المطاطية من فصيلة البوليمرات الخطية العشوائية حيث تحتوى الوحدة التركيبية المتكررة للبنيان الجزيئى الخاص بها على ترابط مزدوج، يمكن فتحة لخلق ترابط عرضى. ويعتبر مطاط الأيزوبرين مثال جيد لهذا النوع من البنيان. وتعتمد خواص البوليمرات المطاطية على عدد الوصلات العرضية بين الجزيئات الخطية. ففى حالة وجود عدد قليل من الوصلات العرضية بين الجزيئات، على سبيل المثال، بمعدل وصلة لكل 100 وحدة متكررة يصبح

المطاط المتكون طرياً، ويتمتع هذا النوع من المطاط بحدوث أستطالة مرنة عالية عند تعرضة للشد دون تعرض الجزء لأى إمتداد لدن، نظراً لوجود الوصلات العرضية التى تمنع حدوث إنزلاق بين الجزيئات الخطية كالذى يحدث فى اللدائن الحرارية، وبالتالى يعمل البوليمر المطاطى كزنبرك مرن. ولكن مع زيادة عدد الوصلات العرضية، على سبيل المثال، بمعدل وصلة لكل 10 – 20 وحدة متكررة فإن تمدد المطاط يصبح صعباً، ويسمى المطاط فى هذة الحالة بالمطاط الصلد ومثال ذلك المطاط الذى يستخدم فى صناعة إطارات السيارات. ويتم قياس صلادة المطاط بمقياس شور. وفى هذة الطريقة يتم ضغط جهاز الصلادة على سطح البوليمر بواسطة ضاغطة والحصول على قراءة الصلادة من عداد الجهاز. ومن الوصف السابق يتبين أن اللدائن المطاطية يتحدد شكلها نهائياً بعد إيجاد الوصلات العرضية أو عملية الفلكنة، ولايمكن إعادة تشكيلها بعد ذلك ويكون الجزء المصنع بمثابة جزىء واحد عملاق. و تتميز المواد المطاطية بالصفات التركيبية الأتية:

تتكون من سلاسل بوليمرية طويلة جداً لها وزن جزيئى عالى جداً– يكون لهذة البوليمرات درجة تبلور منخفضة جداً وهى فى الحالة غير المشدودة، بمعنى ألا تكون هناك قوى جذب قطبية أو طبيعية قوية بين مقاطع سلاسل جزيئات البوليمر– وجوب ربط هذة السلاسل البوليمرية بعضها ببعض بروابط بينية لتعطى شكل شبكة ثلاثية الأبعاد– تكون درجة الأنتقال الزجاجى Tg لهذة البوليمرات منخفضة كثيراً جداً عن درجة الحرارة التى يتم فيها تشغيل البوليمرات فى التطبيقات المختلفة، بمعنى أن البوليمر المكون للمطاط يجب أن يكون عند درجة حرارة الغرفة فى حالة حرارية تبعد كثيراً عن حالة درجة الأنتقال الزجاجى. والحقيقة أن الخاصية المطاطية تتطلب درجة عالية من حرية الحركة لمقاطع سلاسل البوليمرات عند وقوعها تحت تأثير الشد، وكذلك عند إعادتها بعد إزالة قوة الشد، وهذا لايتأتى إلا إذا كان البوليمر فى حالة تركيبية تمثل الحالة عند درجة حرارة أعلى بكثير من درجة الأنتقال الزجاجى، كما أن وجود الوصلات الجانبية بين سلاسل البوليمرات يساعد على إرجاع مقاطع السلاسل البوليمرية إلى شكلها الطبيعى بعد إزالة قوة الشد.



المطاط فى الحالة المشدودة: تتسبب عملية شد المادة المطاطية فى سحب واستطالة سلاسل البوليمر مما يجعلها تقترب من بعضها البعض بصورة متوازية، وهذا يتسبب بدورة فى إنتاج تنظيم متبلور لها (وهو تنظيم مؤقت غير دائم) ويكون لها فى هذة الحالة المشدودة قوة شد تساوى فى القيمة قوة الشد الموجودة فى المواد البلاستيكية الجامدة. ويضاف إلى المطاط (الطبيعى أو الصناعى) مواد تقوية مثل أسود الكربون وذلك لزيادة درجة التبلور فى الحالة المشدودة.

تركيب وخصائص البوليمرات المواد المطاطية: لكى يكون للمادة المطاطية صفات المطاط يجب أن تكون البوليمرات المكونة لها فى صورة غير متبلورة وهى فى الحالة غير المشدودة، وهذا يتطلب ألا تكون لمقاطع السلاسل قوى جذب لبعضها البعض، وهذا يستلزم ألا يكون التركيب الكيميائى بة مواد قطبية أو أماكن نشطة للجذب الطبيعى (مثل رابطة الهيدروجين وغيرها)، ولذلك فإن المواد المطاطية تتكون فى معظمها من بوليمرات لمونوميرات الهيدروكربونات مثل البيوتادايين والأيزوبرين أو مركبات الفلوروكربون أو من بوليمرات السليكون، أو من أى مركبات أخرى تحتوى على عدد قليل من المجموعات القطبية من أجل عدم حدوث أى نوع من التنظيم المتبلور حتى لايعوق هذا عملية الشد وبالتالى خاصية المطاطية.

ثانياً: الألياف الصناعية

يجب أن تتوفر الصفات التركيبية التالية لعمل الألياف الصناعية:

1 - درجة أنصهار عالية أعلى من 200م5 وصفات ميكانيكية عالية من قوة الشد وخلافة، وهذا لايتأتى إلا إذا كانت جزيئات البوليمر فى الحالة العادية لها درجة تبلور عالية وهذا لايتوفر بدورة إلا إذا كانت جزيئات البوليمرات المكونة للألياف الصناعية لها تركيب كيميائى مناسب والذى يتوافر بة مجموعات قطبية، أو نقاط جذب أخرى قوية مثل رابطة الهيدروجين لتربط السلاسل بعضها ببعض.

2 – لأنتاج الألياف الصناعية فإن البوليمر يجب أن يكون لة صفات مناسبة لعملية غزلة كألياف، وهذا يتطلب أن تكون درجة أنصهار البوليمر عالية ولكنها تكون أقل بكثير من الدرجة التى يحدث عندها تلف لتركيب البوليمر، وحتى يمكن غزل الألياف من مصهور البوليمر بدون إتلافة. ومن ناحية أخرى يجب أن يكون للبوليمر مذيب مناسب يمكن من غزل الألياف من محلول البوليمر فى هذا المذيب.

3 – يتحمل البوليمر عملية الشد أو السحب بعد عملية غزلة، حتى يساعد هذا السحب فى عملية تنظيم الجزيئات فى شكل متوازى لزيادة فرصة التبلور الداخلى للجزيئات. وعملية السحب هذة تتم غالباً عند درجة حرارة الغرفة وتتطلب أن يكون البوليمر عند درجة حرارة أعلى من درجة الانتقال الزجاجى لة. وبوليمرات معظم الألياف تكون درجة الأنتقال الزجاجى لها أعلى من درجة حرارة الغرفة، لذلك تتم عملية سحبها عند درجة حرارة مرتفعة وهى العملية التى تعرف بالسحب على الساخن.

4 – يجب أن تكون البوليمرات التى تصلح لأنتاج الألياف الصناعية ذات جزيئات خطية بدون تفرعات جانبية طويلة وعالية الوزن الجزيئى، وتحتوى على مجموعات قطبية على طول سلسلتها البوليمرية، أو نقاط جذب قوية لتساعد فى تكوين قوى ترابط بينية قوية بين الجزيئات، وتعطى بذلك درجة تبلور عالية. وفى بعض الأحيان تكون روابط بينية عرضية بين الجزيئات، وهذة تزيد كثيراً من درجة تبلور البوليمرات وتعطى صفات خاصة للألياف المنتجة، ومنها صفة عدم الحاجة إلى الكى. ويمكن فى حالة استخدام بوليمر كحول بولى فينيل لصناعة الألياف الصناعية أو البولى يوريثان أو ألياف البروتين يمكن ربطها بتفاعلها مع الفورمالدهيد لتعطى رابطة بينية covalent تربط سلاسل البوليمرات مع بعضها البعض حتى تعطيها صفات عدم التأثر بالماء، وخاصية المطاطية فى حالة البولى يوريثان.

ثالثاً: البلاستيك

تتميز البوليمرات التى تصلح لأنتاج مواد البلاستيك بأن لها صفات متوسطة بين البوليمرات التى تصلح لأنتاج الألياف المطاط والبوليمرات التى تصلح لأنتاج الألياف الصناعية، ومن هذة الصفات صفة الجذب بين الجزيئات، ففى بوليمرات البلاستيك تكون درجة الجذب بين جزيئات البوليمر أقل من درجة الجذب فى حالة بوليمرات الألياف الصناعية. وقد يكون البلاستيك مادة قوية لها درجة تبلور مرتفعة يصعب كسرها، وقد يكون البلاستيك مادة سهلة الكسر وهشة، وفى هذة الحالة تكون جزيئات البوليمر المكونة للبلاستيك غير قابلة للتبلور. وتتميز بوليمرات البلاستيك بأن درجة الأنتقال الزجاجى لمعظمها تكون أعلى من درجة حرارة الغرفة وذلك بعكس البوليمرات المكونة للمواد المطاطية.

جدول رقم (40)

ملخص صفات البوليمرات المستخدمة فى المطاط والبلاستيك والألياف الصناعية.

الخاصية	المطاط	الألياف الصناعية	البلاستيك
الوزن الجزيئى	أعلى وزن جزيئى	أقل من حالة المطاط	وزن جزيئى أعلى من الألياف وأقل من المطاط
درجة التبلور	غير متبلور قبل الشد	درجة عالية من التبلور فى الحالة العادية تزيد بعد السحب	غير متبلور(هش) أو متبلور(جامد)
امتداد الجزيئات	أمتداد خطى مع وجود وصلات بينية عرضية لتكون شبكة ثلاثية الابعاد	امتداد خطى مع وجود وصلات قوى جذب قطبية قوية او غيرها بين الجزيئات	أمتداد خطى أو خطى مع تفرعات جانبية او شبكة ثلاثية الأبعاد
درجة الأنتقال الزجاجى	اقل كثيراً من درجة حرارة الغرفة	أعلى من درجة حرارة الغرفة	أعلى من درجة حرارة الغرفة فى معظمها
طريقة البلمرة ونمو البلمرة	بلمرة إضافة بالنمو السلسلى	بلمرات تكثيف بالنمو التدريجى	بوليمرات إضافة وبوليمرات تكثيف
درجة الانصهار	منخفضة جداً	أعلى من 200م^5	من 300-120م^5

نبذة تاريخية عن التطبيقات الصناعية للبوليمرات:

أولاً: المطاط:

يعود تاريخ استخدام المطاط فى الأزمنة القديمة فى أمريكا حتى قبل أكتشافها، حيث كان السكان الأصليون يستخرجون المطا ط من الشجر الخاص بة ويحولونة إلى كرات مطاطية يستخدمونها فى ألعابهم الرياضية. وفى عام 1839م أكتشف ماكنتوش وهانكوك من انجلترا وجوديير من امريكا عملية فلكنة المطاط التى جعلت منة مادة قابلة للصب استخدمت فى صناعة أطارات السيارات وتغطية القماش والملابس المقاومة للماء. ثم تطورت صناعة المطاط حيث استخدم فى صناعة الخراطيم والجوانات وقطع غيار وأجزاء خاصة بالسيارات. وقام دنلوب عام 1888م بإبتكار إطار السيارة الهوائى. كما تبين أن إضافة مادة اسود الكربون تقوى المطاط مع المواد العضوية المسرعة لعملية الفلكنة. وحتى فترة الحرب العالمية الثانية كان شجر المطاط الطبيعى يزرع فى ماليزيا واندونيسيا وأمريكا الجنوبية. وقد قام كل من المانيا وروسيا وأمريكا خلال فترة الحرب العالمية الثانية بجهود كبيرة لأنتاج المطاط الصناعى حتى يمكن الأستغناء عن المطاط الطبيعى المستورد. واكتشف مطاط styrene butadiene rubber الذى يرمز لة أختصاراً بالرمزSBR كما سمى بالمطاط الحكومى.

ثانياً: البلاستيك

بدأت صناعة البلاستيك بإكتشاف العالم هايت عام 1868م أن خلط نترات السليولوز بالكافور يمكن أستخدامها بالصب إلى مادة قاسية شبيهة بالعاج صنعت منها كرات البلياردو وياقات القمصان وهياكل النظارات وأيدى السكاكين. وفى عام 1907م أبتكر العالم باكلاند بوليمر الفينول فورمالدهيد والذى سمى بالبكاليت نسبة إلية. ثم أكتشف بولى PVC فى الخمسينات وهو من أهم البوليمرات الصناعية نظراً لأستخدامة فى إنتاج بدائل الجلد الطبيعى منة ثم توالت بقية الأكتشافات.

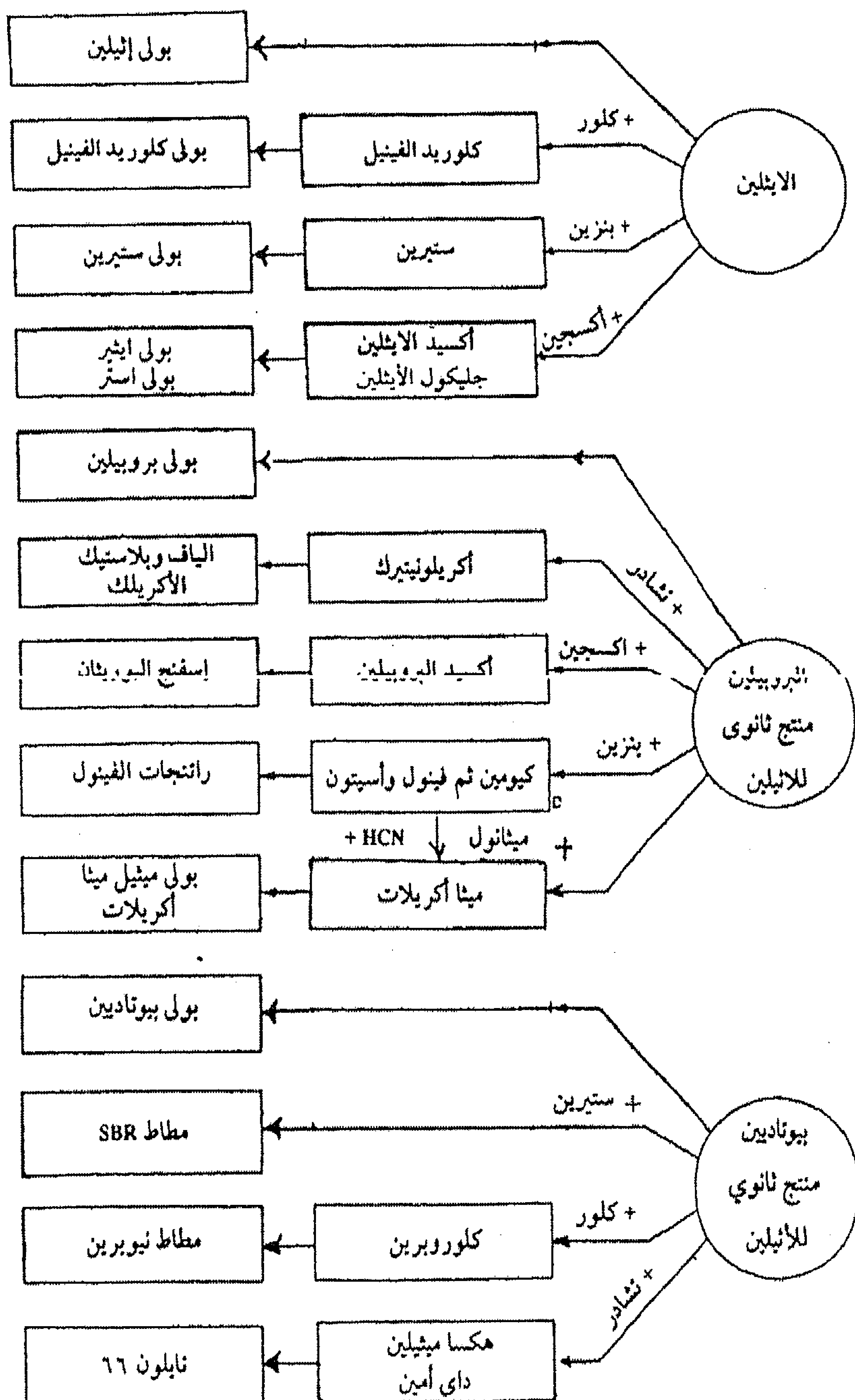
ثالثاً: الألياف

تعتبر ألياف النايلون هى أول الألياف الصناعية التى أنتجت قبل الحرب العالمية الثانية أى فى عام 1929م وبدأ الأنتاج التجارى عام 1939م، ثم أكتشفت ألياف البولى أستر عام 1941م، ثم أعقبها إنتاج الياف الأكريلات بأنواعها. ومما ساعد على أنتشار استخدام الألياف الصناعية هو ميزتها التى تجعلها لاتتكرمش بعد الغسيل وتحتاج إلى قليل من مجهود الكى، بعكس الألياف الطبيعية مثل القطن والصوف ،ولكن فى مقابل ذلك فإن الألياف الطبيعية مازالت محتفظة بميزتها الكبرى وهى أمتصاص العرق، ولذلك فإن الملابس المصنوعة منها تكون مريحة جداً فى لبسها.

رابعاً: البويات

أعتمدت صناعة البويات قديماً على إستخدام الزيوت النباتية غير المشبعة مثل زيت بذرة الكتان وعلى الراتنجات الطبيعية مثل الجملكة والقلفونية وذلك لقرون عديدة. وخلال حقبة الثلاثينات من القرن الماضى تم أكتشاف راتنجات الألكيد والتى تعتبر زيوت طبيعية متطورة. وبعد ذلك كان التوسع فى إنتاج مطاطSBR سبباً فى إستخدام فى إستخدام مستحلبات هذا المطاط وغيرة فى صناعة البويات. وبعد ذلك تم أختراع بويات المستحلب0اللاتكس) والتى أعتمدت على مستحلبات البولى فينيل اسيتات والبولى أكريلات، وهذة البويات التى تعتمد على المستحلبات المائية أحدثت ثورة فى مجال صناعة البويات لأن لها ميزة تخفيف قوامها بالماء، وكذلك يمكن فيها غسل الفرشاة بالماء، وبالأضافة لذلك فإن رائحتها مقبولة بالمقارنة برائحة البويات التى تعتمد على وجود المذيبات العضوية مثل النافثا والتربنتينا.

مصادر خامات تصنيع البوليمرات:تستخرج معظم المونوميرات التى تستخدم فى إنتاج البوليمرات من عمليات تحويل البترول إلى كيماويات.



شكل رقم (121) منتجات بوليمرية من الأيثيلين ومشتقاتة كمنتج بتروكيماوى

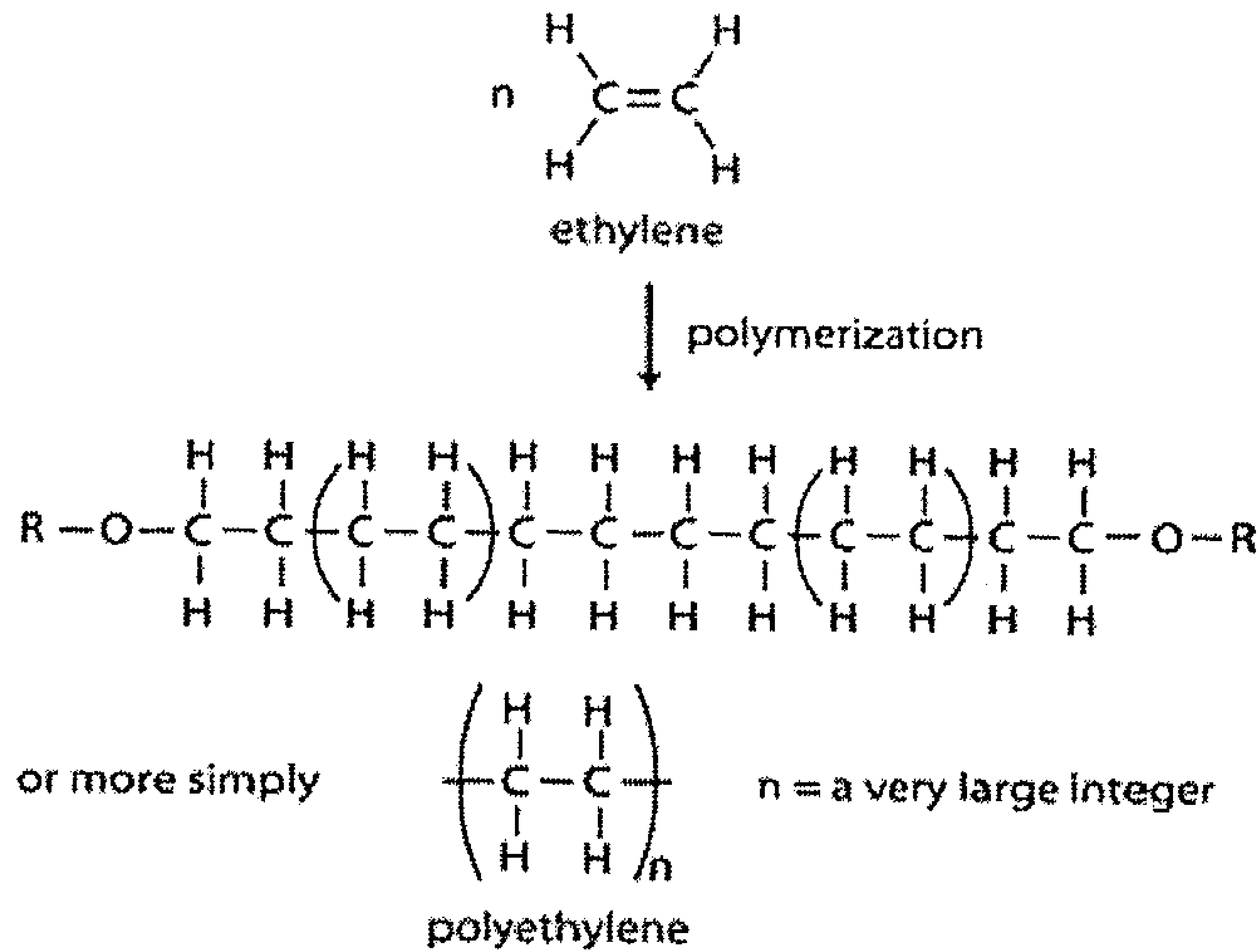
الفصل العشرون

أنواع البلاستيك الرئيسية واستخداماتها

أولاً: البولى إيثيلين منخفض الكثافة: (Low Density Polyethylene (LDPE

هو أول بلاستيك يتم إنتاجة من بلمرة غاز الأيثيلين، وهو عبارة عن بوليمر يتكون من سلسلة خطية تتصل بها تفرعات جانبية كثيرة، وتتسبب هذة التفرعات فى إنخفاض درجة التبلور للبوليمر وبالتالى إنخفاض كثافتة. ويحضر البولى إيثيلين منخفض الكثافة من بلمرة الأيثيلين تحت ضغط عالى. ويعتبر البولى إيثيلين المنخفض الكثافة من البوليمرات الهامة صناعياً، وينتج صناعياً على نطاق ضخم جداً فى العديد من المجمعات البتروكيماوية فى العالم. وتجرى بلمرة الأيثيلين لأنتاج هذا النوع من البولى إيثيلين عند ضغوط عالية تتراوح مابين 1000 – 3490 ضغط جوى عند درجات حرارة تتراوح مابين 100 – 200م5 بإستعمال بادئات مكونة للجذور الحرة مثل البيروكسيدات أو غيرها من البادئات. وغاز الأيثيلين المناسب لآنتاج هذا النوع من البوليمرات يجب أن يكون على درجة عالية جداً من النقاوة تصل إلى (9، 99 %) ويجب أن يكون خالياً من الأستيلين، كما يجب ألا تتجاوز نسبة الأوكسيجين فى الأستيلين 400 جزء لكل مليون جزء من الأيثيلين، وتعين نقاوة الأيثيلين عادة بواسطة أجهزة كروماتوجرافيا الغازات. ولقد طورت فى السبعينات من القرن الماضى طريقة جديدة لبلمرة الأيثيلين إلى البولى إيثيلين المنخفض الكثافة بإستعمال عوامل مساعدة تحتوى على المركبات العضوية الفلزية. وتجرى هذة البلمرة فى الطور الغازى عند درجة حرارة أقل من 100م5 وتحت ضغوط لاتتجاوز 50 ضغط جوى. ويستعمل بشكل عام لبلمرة الأثيلين تحت الضغوط العالية إلى البولى إيثيلين منخفض الكثافة نوعان من المفاعلات: النوع الأول يسمى المفاعلات الأنبوبية، ويسمى النوع الثانى المفاعلات الوعائية ذات الضغط العالى. ومن المعروف بأن البوليمر المنتج فى المفاعلات الأنبوبية أكثر صلاحية لأنتاج الرقائق(الأفلام)، أما البولى إيثلين المنتج فى المفاعلات الوعائية فهو أكثر صلاحية لآغراض الطلاء.





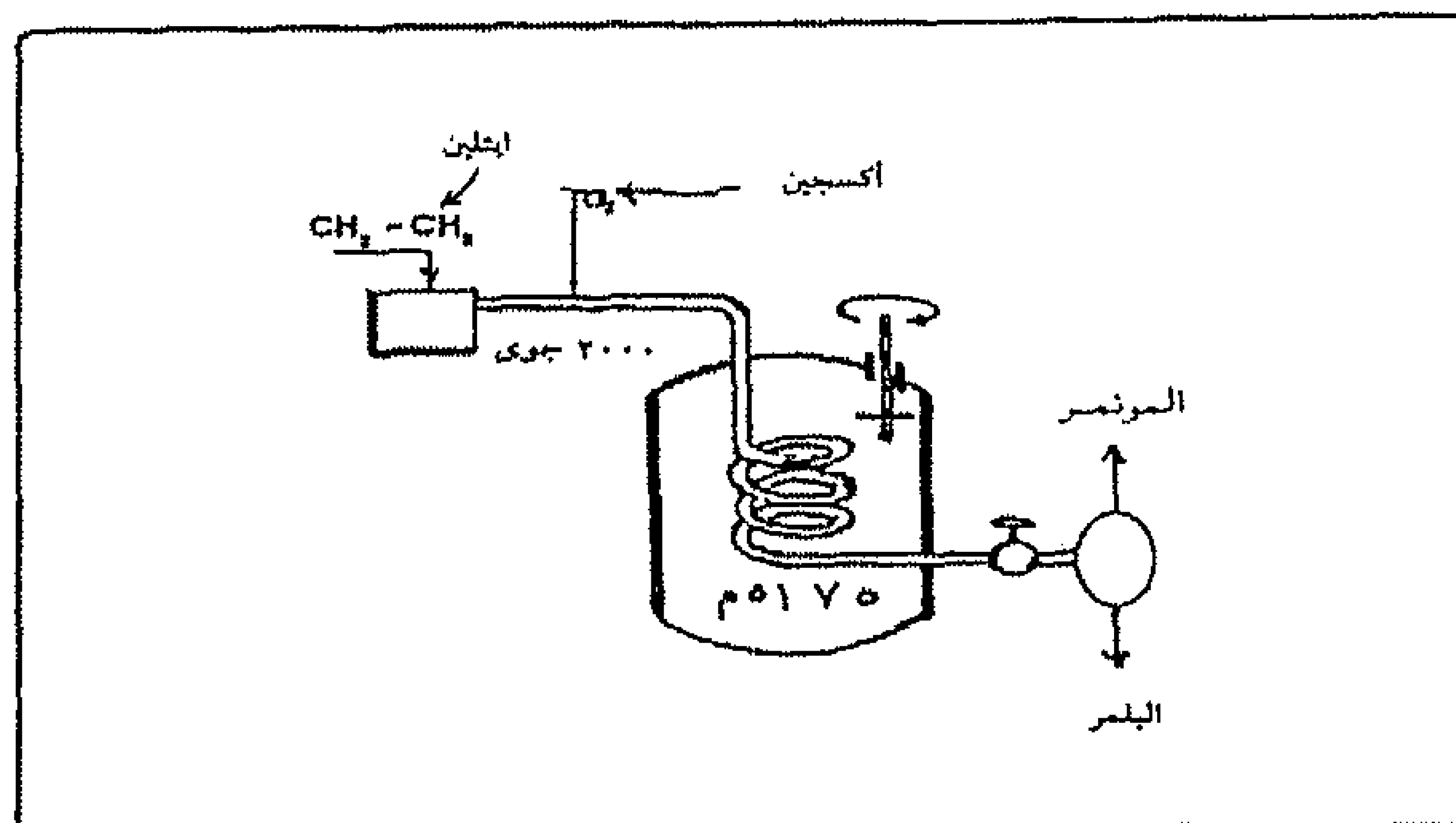
تأثير ظروف التفاعل على خواص البوليمر النهائية:

هناك ظروف خاصة تؤثر على خواص البولى إيثيلين ومن أهم هذة العوامل: ظروف التفاعل(الضغط ودرجة الحرارة) ،نوعية الكونومير،نوعية المذيب، طبيعة العوامل المنظمة للوزن الجزيئى وغيرها. ولقد وجد مثلاً أن للضغط تأثير كبير على كثافة البوليمر الناتج، وتوزيع الوزن الجزيئى للبوليمر الناتج. وتؤدى زيادة الضغط إلى زيادة كثافة البوليمر، وإلى تكون بوليمر ذى وزن جزيئى أضيق توزيعاً، كما تؤدى زيادة الضغط إلى قلة عدد التفرعات الجانبية، أى تقل درجة التفرع ويقصد بدرجة التفرع عدد التفرعات الجانبية لكل ألف ذرة كربون من السلسلة البوليمرية. غير أن لدرجة الحرارة تأثير عكسى على صفات البوليمر السابقة، حيث تؤدى زيادة درجة الحرارة إلى خفض كثافة البوليمر، ويعرض طيف أنتشار الوزن الجزيئى وتزداد درجة التفرع.

طريقة إنتاج البولى إيثيلين منخفض الكثافة:

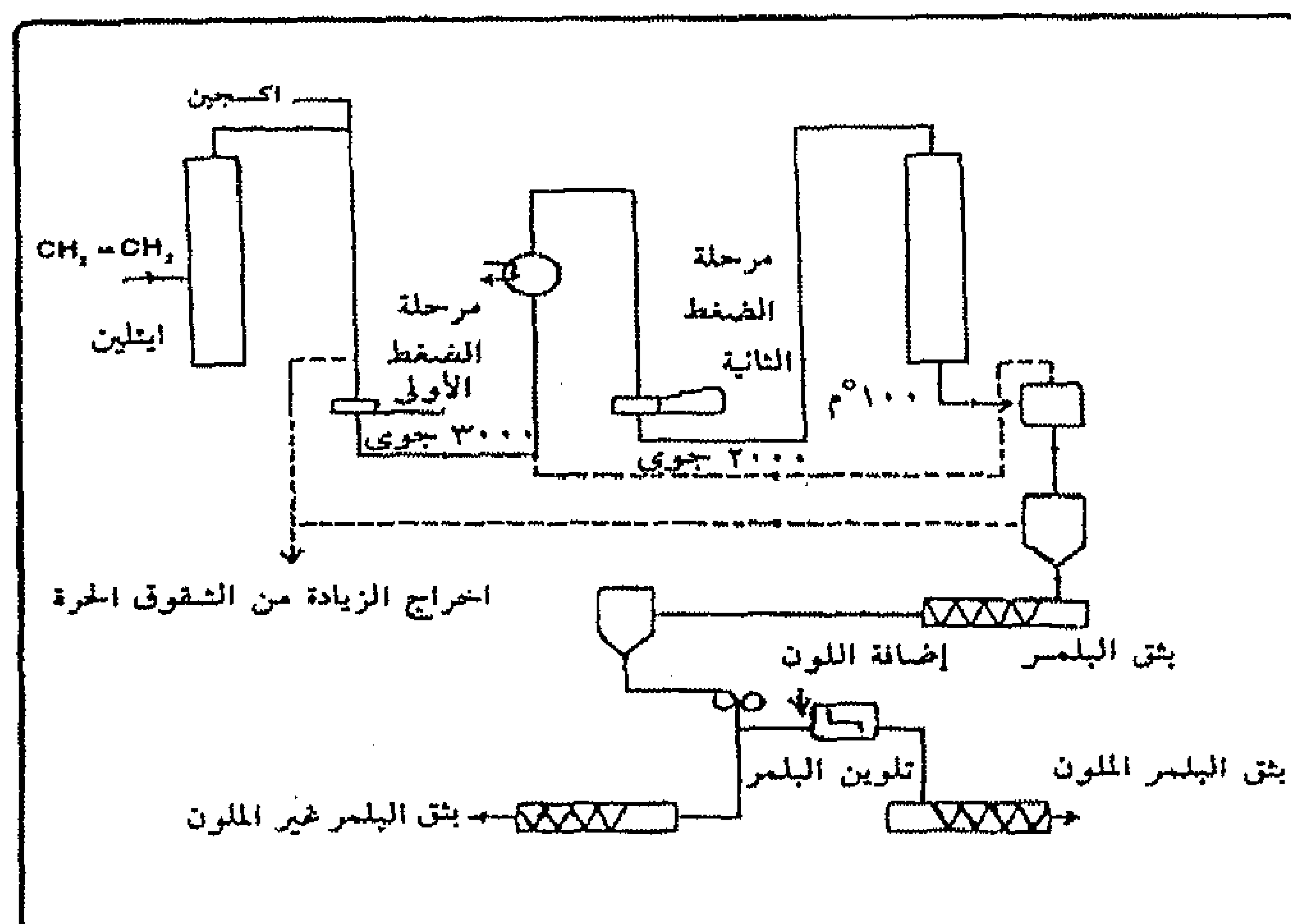
يتم فى البداية إنتاج غاز الأيثيلين بطريقتين إما بإزالة جزىء ماء من الكحول الأيثيلى، أو هدرجة غاز الأسيتيلين. ولكن يتم الحصول على غازالأيثيلين فى معظم الأحوال كمنتج بتروكيميائى فى عملية التكسير Cracking للغازات الطبيعية مثل البروبان أو تكسير النافثا naphtha والتى تستخرج من تقطير البترول. أما الطريقة الصناعية فهى

تتم فى معظم الأحوال فى مفاعل أنبوبى tubular reactor ساخن وتحت ضغط عالى حيث يدخل المونومير من أحد طرفى الأنبوبة ويخرج البوليمر من الطرف الأخر .



شكل رقم (122) المفاعل الأنبوبى لأنتاج البولى إيثيلين المنخفض الكثافة.

ويدخل غاز الأيثيلين فى المفاعل بعد تنقيتة من شوائب غاز الميثان والأيثان ثم يذاب فية غاز الأوكسيجين كعامل حفز، وذلك لعمل محلول تركيزة 0.5 % O2 ، ثم يضخ المحلول فى المفاعل الأنبوبى عند ضغط 3000 ضغط جوى، وتكون الأنبوبة مسخنة عند درجة حرارة 175 – 200م[5] . وعند نهاية أنبوبة المفاعل يوجد صمام يفتح على فترات، وبفتحة ينخفض الضغط حيث يقذف بالبوليمر الناتج والمونومير المتسرب الزائد ويسمح للمونومير بالتبخر ثم يفصل البوليمر ويغسل . ويتم فى المفاعل التالى البلمرة على مرحلتى ضغط .



شكل رقم (123) وصف مبسط لخط إنتاج البولى إيثيلين منخفض الكثافة.

مراحل الإنتاج الصناعى للبولى إيثيلين منخفض الكثافة:

تستخدم العديد من التكنولوجيات لأنتاج البولى إيثلين منخفض الكثافة إلا أن أهم هذة الطرق هى طريقة المفاعلات الوعائية ذات الضغط العالى، ويمكن تلخيص أهم هذة المراحل المستخدمة فى هذة التكنولوجيا كما يلى:

أ- وحدة ضغط الأيثلين النقى: تتكون فى الحقيقة من وحدتين يتم فى الوحدة الأولى ضغط الأيثيلين إلى حوالى 250 ضغط جوى، ثم يضغط الأيثلين فى الوحدة الثانية إلى مابين 1200 – 2100 ضغط جوى، ويضخ بعد ذلك إلى وحدة المفاعل الوعائى. ويجب أن تكون درجة حرارة الأيثلين المضغوط الداخل إلى المفاعل مضبوطة، أى تتراوح مابين 40 – 70م5 حسب نوعية البوليمر المراد انتاجة، ونوع العامل المساعد المستخدم.

ب- وحدة المفاعل: المفاعلات المستخدمة لبلمرة الأيثلين هى من نوع المفاعلات الوعائية Autoclave المزودة بمحرك كهربائى يقوم بتدوير محتويات المفاعل، لأن لسرعة المزج تأثير كبير على نوعية البوليمر الناتج. ويدخل الأثيلين إلى المفاعل من عدة فتحات مصممة لهذا الغرض، ويضخ إلى المفاعل أيضاً محلول البادىء الذى يكون عادة مذاباً فى مذيب هيدروكربونى. ومن المعتاد إجراء تحاليل وفحوصات بشكل دورى على محاليل البادىء وذلك لمعرفة تركيز البادىء فى المحلول الهيدروكربونى. ويستخدم لهذا الغرض أجهزة طيف الأشعة تحت الحمراء وتتراوح درجة الحرارة داخل المفاعل مابين 150 – 290م5 ويعتمد ذلك على نوع البادىء المستخدم. ويجب أن تكون الحرارة مناسبة لتفكك البادىء المكون للجذور الحرة.

ج- وحدة تبريد نواتج البلمرة: بعد خروج مزيج التفاعل من وحدة المفاعلات يكون المزيج حاوياً على المونومير غير المتفاعل والبوليمر حيث يدخل المزيج إلى وحدة تبريد نواتج البلمرة. وتتألف هذة الوحدة من مبادلات حرارية تكون على هيئة أنابيب مزدوجة يجرى بينها الماء الذى يستخدم كوسيط للتبريد. وتعتبروحدة

تبريد النواتج هامة جداً لأنها تقوم بمهمة السيطرة على درجة حرارة مزيج البلمرة، أى السيطرة على نسبة البلمرة الأضافية التى تحدث خارج المفاعل والتى تؤدى أحياناً إلى الأرتفاع المفاجيء فى درجة حرارة النواتج، وتعمل هذة بدورها على التحلل الحرارى الأنفجارى للبوليمر. وتكون درجة حرارة مزيج البلمرة فى هذة الوحدة عادة أقل من 315م[5] .

د- وحدة الفصل: يتم فصل البوليمر المنصهر عن الأيثيلين غير المتفاعل فى منظومة عوازل الضغط العالى. وتبلغ النسبة الوزنية لغاز الأيثيلين غير المتفاعل حوالى 95% نسبة إلى الأيثيلين الكلى الداخل إلى مفاعل البلمرة، إذ يعاد غاز الأيثيلين غير المتفاعل إلى وحدة التدوير حيث يبرد إلى درجة حرارة 40م[5] . ويتم فى هذة الوحدة فصل الدهون البرافينية ذات الوزن الجزيئى المنخفض حيث تجمع عادة فى وعاء عازل. ويضخ غاز الأيثيلين المدور بعد تنقيتة من الشحوم إلى وحدة الضاغط الثانوية مباشرة دون أن يمر بوحدة الضاغطة الأولية وذلك لأن ضغطة يكون عادة أعلى مما فى الضاغطات الأولية وبذلك يمتزج مع غاز الأيثيلين القادم من الضاغطة الأولية.

هـ- وحدة البثق: بعد فصل مصهور البوليمر عن مزيج البلمرة يحقن إلى مصهور البوليمر الأضافات المختلفة التى تضاف إلى البوليمر بغرض تحسين بعض صفاتة الفيزيائية والميكانيكية. وتجرى هذة العملية فى خزان خاص يسمى خزان البثق. ويندفع البوليمر من خزان البثق إلى الباثقات التى تحول المصهور إلى حبيبات ذات أحجام مختلفة، ثم تبرد هذة الحبيبات بالماء البارد، ثم ترشح وتجفف وتنقل بواسطة معدات نقل هوائية إلى خزانات الخلط، ثم إلى محطات التعبئة والتخزين.

الأضافات المستعملة مع البولى إيثيلين: يضاف إلى البولى إيثيلين أنواع عديدة من الأضافات بهدف تحسين أو إدخال بعض الخصائص المرغوبة فى البوليمر ومنها:

مضادات الأكسدة: تستخدم مضادات الأكسدة بغرض المحافظة على الخصائص الفيزيائية والكيميائية للبوليمر مثل اللون ومعامل الأنسياب أثناء فترة التخزين، أو عند تصنيع البوليمر، أو أثناء استخدام النواتج المصنوعة من البولى إيثيلين وذلك لأن هذا

البوليمر يكون معرضاً للأكسدة ويعانى من التحلل الحرارى عند تعرضة للتسخين فى وجود الأوكسيجين أو الهواء الجوى أو الأوزون أو عند تعرضة للأشعة فوق البنفسجية. ، وأهم مضادات الأكسدة المستخدمة هنا هى داى بيوتيل ثلاثى -بارا كريزول. وتتراوح نسبة مضادات الأكسدة المستخدمة عادة بين(ج ل م 50 – 500) من البولى إيثيلين. ويمكن فى بعض الأستخدامات إضافة بعض مضادات الأكسدة الأخرى إضافة إلى المركب السابق مثل: داى لوريل ثيوداى بريوبيونات، تراى(نونيل فينيل phenyl)فوسفيت.

عوامل مانعة للألتصاق: تضاف إلى البولى إيثيلين بعض العوامل المانعة للألتصاق تمنع إلتصاق رقائق البولى إيثيلين مع بعضها، ويستعمل لهذا الغرض نوع معين من السليكا وسليكات الكالسيوم.

عوامل أنزلاقية: تضاف بعض المركبات إلى البولى إيثيلين بغرض رفع درجة إنزلاق رقائق البولى إيثيلين على بعضها وتمنع الألتصاق بينها، وتقلل الأحتكاك بين أسطح الرقائق الملامس لبعضها وبين أسطح الماكينات المستعملة فى التصنيع. وتبلغ نسبة هذة العوامل المضافة فى حدود 1 – 3 % من وزن البوليمر. ومن أهم عوامل الأنزلاق المستعملة هى أميدات الأحماض الدهنية، أو مشتقات استرات الأحماض الدهنية لعوامل الأنزلاق وموانع الالتصاق دور كبير فى تسهيل عملية بثق البوليمر عند تصنيعة إلى رقائق، أو تحويل الرقائق إلى أكياس بلاستيكية، أو عند استخدام رقائق البولى إيثيلين فى التغليف.

عوامل مانعة للشحنات المستقرة: تعمل إضافة بعض المركبات إلى البولى إيثيلين على خفض تكون الشحنات المستقرة على أسطح الرقائق والبضائع المنتجة من البولى إيثيلين، وبذلك تمنع تراكم الأوساخ والغبار على هذة المنتجات، تعتبر هذة الخاصية هامة جداً عند تغليف المواد الغذائية. وأهم المركبات المستخدمة لهذا الغرض هى مشتقات الأيثوكسى للأمينات الدهنية والتى تنتج عادة من تفاعل مول واحد من الأمينات الدهنية المستحصل عليها من زيت الحوت أو زيت بذور جوز الهند مع مولين من أوكسيد الأيثيلين.

المواد الملونة: تضاف إلى البولى إيثيلين بعض المواد الملونة، على سبيل المثال، يضاف أسود الكربون ليكون بمثابة صبغة سوداء، وقد تضاف أنواع من الصبغات الأخرى بهدف الحصول على بوليمر أو منتج ذو لون مناسب. ولأستخدام أسود الكربون أهمية خاصة جداً حيث يقوم بمنع تأثير الأشعة الفوق بنفسجية على البوليمر بالأضافة إلى تلوينة. وقد يكون لكمية الأضافات الزائدة تأثير سلبى على مواصفات وخصائص البولى إيثيلين، فعند إضافة زيادة من موانع الألتصاق تؤدى إلى ظهور بقع شاحبة تسمى pin point gel على الأفلام أو الرقائق المنتجة منة. وعند إضافة زيادة من عوامل الأنزلاق تؤدى إلى الأفراط فى إنزلاق المنتج النهائى بحيث يصعب تكديس مجموعة من الأكياس مثلاً على بعضها، أو تؤدى إلى أنزلاق العلب المغلفة برقائق البولى إيثيلين المرتبة على بعضها فى المخازن، كما تؤدى إلى صعوبات عند لحام أطراف رقائق البولى إيثيلين فى صناعة الأكياس من البولى إيثيلين، أو عند الطباعة على هذة الرقائق. وينبغى مراعاة النقاط التالية عند أختيار الأضافات:

أن تكون عديمة اللون والرائحة - أن يكون تجانسها جيد مع البولى إيثيلين- أن لاتتفاعل مع المواد المضافة مع بعضها - أن تكون رخيصة الثمن - غير سامة.

الصفات الفيزيائية للبولى إيثيلين منخفض الكثافة:

تتراوح نسبة التبلور مابين 50 – 60 % - وتتراوح كثافتة مابين0.91، – 0.94جم/سم^3

يذوب فى المذيبات العضوية فوق 100م^5 ولكن ليس هناك أى مذيب معروف يذيب البولى إيثيلين عند درجة حرارة الغرفة - يمتاز بالعزل الكهربى العالى جداً ويعتبر ثانى بوليمر بعد البولى تترافلوروإيثيلين (التفلون) فى صفات العزل الكهربى- عند تشكيلة فى صورة الأفلام الرقيقة يكون البولى إيثيلين شفافاً، ولكن فى صورة الأفلام السميكة يكون نصف شفافاً.

الصفات الكيميائية للبولى إيثيلين منخفض الكثافة:

يعتبر البولى إيثيلين من البوليمرات الخاملة كيميائياً ولايتفاعل أو يذوب مع أى مادة كيميائية عند درجة حرارة الغرفة، ولكنة ينتفخ قليلاً بمذييات مثل البنزين ورابع كلوريد الكربون عند درجة حرارة منخفضة، ويذوب تماماً عند درجة حرارة تقترب من درجة انصهارة من مذيبات تراى كلوروبنزين، ديكاهيدرونفثالين، زيلين.

إستخدامات البولى إيثيلين منخفض الكثافة:

إنتاج الأغلفة والأفلام البلاستيكية: يصل السمك إلى مابين(0.001 – 0.005) بوصة ويستخدم حوالى 70 % من البولى إيثيلين المنخفض الكثافة الذى ينتج فى عمل الأغلفة والأفلام فى صناعة الأكياس والبلاستيك. وتمتاز أفلام البولى إيثيلين المنخفض الكثافة بأنها خفيفة لأن كثافتها منخفضة، وهى مطاطة بعض الشيء ولها درجة مقاومة كبيرة ضد القطع وضد الرطوبة والكيماويات، وتستخدم الأغلفة البلاستيكية فى تغطية الصوبات الزراعية وستائر الحمامات والمفارش. كما يتم إنتاج مصنوعات مثل لعب الأطفال بالحقن، وتغليف الأسلاك الكهربية ذات خصائص العزل الكهربى العالى وخصوصاً فى الترددات العالية، كما يستخدم فى أغراض التغطية على قاعدة ورقية أو قاعدة من النسيج. وتتم التغطية من مصهور البوليمر أو من محلول ساخن لة فى مذيب عضوى، كما يستخدم فى تغطية الكثير من الأشكال المعدنية كما يحدث فى إنتاج شماعات الملابس وحوامل الأطباق وغيرها. كما يدخل فى صناعة القوارير والبرطمانات بطريقة الصب بالنفخ.

ثانياً: البولى إيثيلين عالى الكثافة: High Density Polyethylene (HDPE)

يحضر هذا البوليمر من بلمرة غاز الأيثيلين وهو بوليمر خطى يمتاز بأن سلسلة جزيئاتة خالية تقريباً من التفرعات الجانبية الكبيرة، ولهذا فإن البوليمر لة درجة تبلور عالية مما يتسبب فى زيادة درجة كثافة البوليمر وارتفاع درجة حرارة انصهارة.

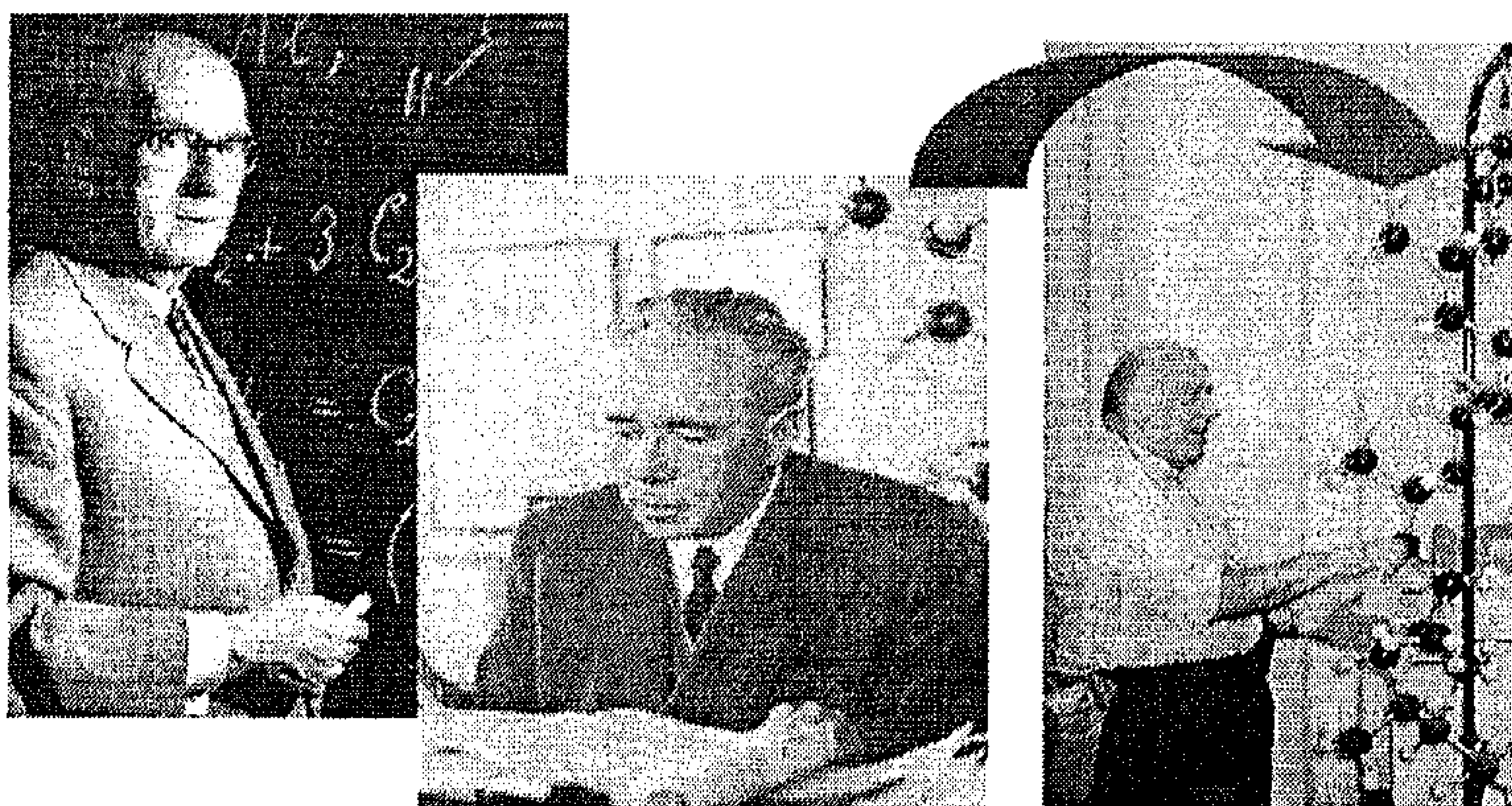
الطريقة التقليدية لزيجلر – ناتا: استخدم زيجلر عوامل مساعدة منخفضة الإنتاجية وذات فعالية قليلة أى بحدود 1500جرام من البوليمر لكل جرام من العامل المساعد وهو

$Al(C_2H_5)_3/TiCl_4$ ، لذلك فإن البوليمر المنتج بإستخدام هذة العوامل المساعدة يكون عادة ملوثاً ببقايا العامل المساعد، ولذلك يجب فصلها عن البوليمر لأنها تؤثر على ثباتة الحرارى وثباتة الضوئى، كما تؤدى إلى تلوينة أثناء عملية تصنيعة وبالتالى يجبْ ألا يزيد تركيزها فى البوليمر عن عشرين جزءاً لكل مليون جزء من البوليمر. وللتخلص من بقايا العامل المساعد تتبع إحدى الطرق التالية:

أ- يستخلص العامل المساعد من البوليمر بإستخدام مذيب مناسب للعامل المساعد لايذوب فية البوليمر، إذ يفصل البوليمر عن المذيب إما بواسطة الترشيح، أو بإستخدام أجهزة الطرد المركزى centrifuges .ومن المذيبات المألوفة لهذا الغرض الكحولات التى تذيب العامل المساعد وترسب البوليمر بغرض فصلة عن محلول العامل المساعد.

ب- يذوب البوليمر فى مذيب غير صالح لأذابة العامل المساعد، ثم يفصل العامل المساعد عن محلول البوليمر بواسطة الترشيح أو بإستخدام أجهزة الطرد المركزى(النابذات) centrifuges .

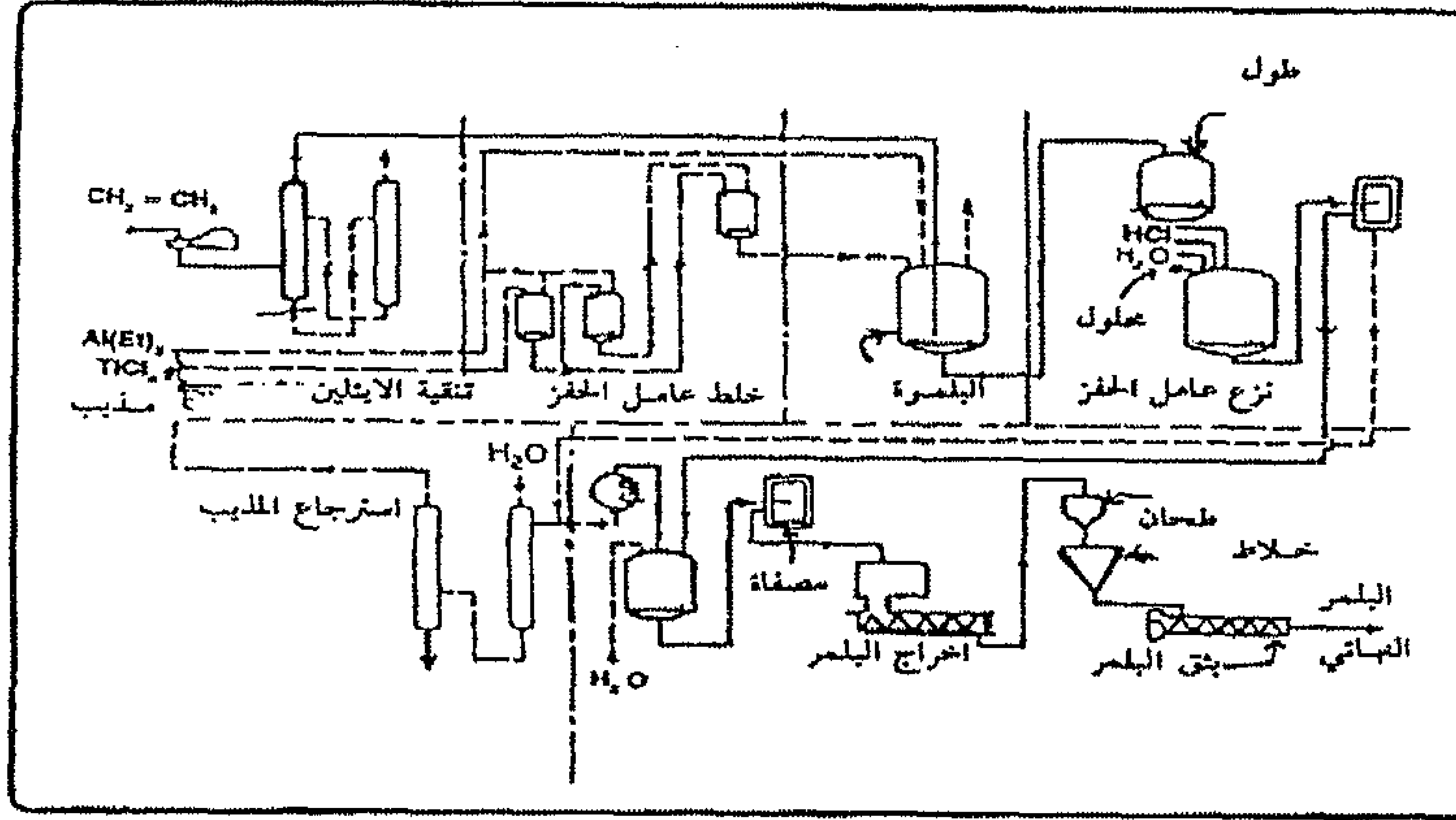
ج- يذوب البوليمر والعامل المساعد فى مذيب مناسب، ثم يفصل العامل المساعد من محلول البوليمر بواسطة الأستخلاص Extraction .



شكل (124) صورة لعلماء الكيمياء زيجلر وناتا

تحضير البولى إيثيلين عالى الكثافة بطريقة زيجلر- ناتا فى المحاليل المطورة:

يحضر البولى إيثيلين عالى الكثافة من بلمرة غاز الأيثيلين فى وجود عامل الحفز غير المتجانس(زيجلر- ناتا) فى مفاعل المعلق Slurry reactor



شكل رقم (125) إنتاج البولى إيثيلين عالى الكثافة بطريقة زيجلر – ناتا.

وتتم البلمرة بإذابة الأيثيلين فى مذيب عضوى مثل الهبتان العادى، ثم يضخ هذا المحلول إلى مفاعل البلمرة الذى يحتوى على خليط العامل الحفاز على شكل معلق slurry. ويسخن خليط التفاعل إلى درجة أقصاها 120م^5 وتحت ضغط يتراوح مابين (5 – 30 ضغط جوى) وبعدها يبطل تأثير عامل الحفز بإدخال الماء. ويفصل الأثيلين غير المتفاعل وجزء من المذيب فى خزان خاص، ثم يعاد الأثيلين غير المتفاعل والمذيب إلى المفاعل، ويفصل المذيب عن البوليمر المصهور على شكل معلق من المذيب بالترشيح فى خزان أخر ويعاد إلى المفاعل مرة ثانية. أما مصهور البولى إيثيلين فيبثق رأساً إلى حبيبات بإستخدام ماكينات بثق خاصة بهذا الغرض، ثم تغسل وتجفف الحبيبات البلاستيكية من المذيب بواسطة أجهزة تجفيف خاصة قبل أن تخزن. ويجب تقطير واسترجاع المذيب واستخدامة مرة أخرى.

طريقة زيجلر- ناتا المطورة لأنتاج البولى إيثيلين العالى الكثافة:

ظهرت هذة الطريقة نتيجة البحوث المستفيضة التى قامت بها مراكز الابحاث وتضمنت أكتشاف عوامل مساعدة جديدة ذات فعالية عالية سميت بالجيل الثانى للعوامل المساعد لزيجلر – ناتا. ويمكن تصنيف هذة العوامل المساعدة كالأتى:

أ- الصنف الأول: عوامل مساعدة تشمل على مركبات التيتانيوم الثلاثى الأرتباط والغير مسند.

ب- الصنف الثانى: عوامل مساعدة تشتمل على مركبات الكروم مع ألكيلات الفلزات.

ج- الصنف الثالث: عوامل مساعدة تشتمل على تفاعلات مركبات الماغنسيوم مع مركبات الفلزات الأنتقالية. ويتضمن هذا الصنف أربعة أنواع من العوامل المساعدة:

1 - العوامل المساعدة المعتمدة على تفاعلات الماغنسيوم التى تحتوى على مجموعات الهيدروكسيل مع هاليدات الفلزات الأنتقالية وهذة عبارة عن عوامل مساعدة مسندة.

2 - العوامل المساعدة المعتمدة على تفاعلات الكوكسيدات الماغنسيوم مع هاليدات الفلزات الأنتقالية.

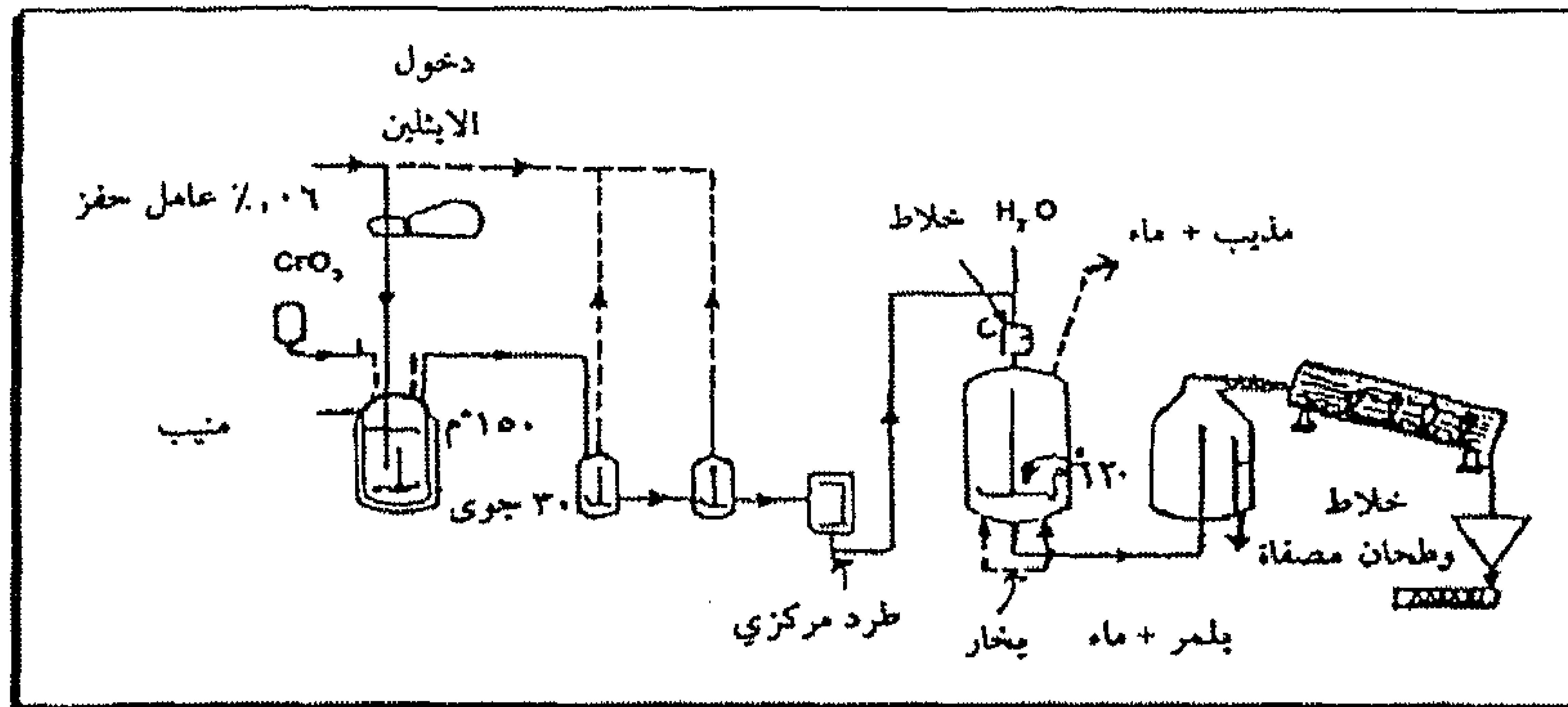
3 - العوامل المساعدة المعتمدة على تفاعلات الكيلات الماغنسيوم مع مركبات التيتانيوم.

وتتميز الطريقة الحديثة بعدم وجود مراحل استخلاص العامل المساعد أو مراحل للتنقية مما يؤدى إلى خفض تكلفة رأس المال، وخفض تكاليف الإنتاج. ويوجد طريقتان من الطرق الإنتاجية لبلمرة الأيثيلين طبقاً لطريقة زيجلر - ناتا المطورة.

أ- طريقة الدقائق العالقة المطورة: يضخ الأيثيلين وكميات قليلة من الهيدروجين الذى يسلك كعامل منظم للوزن الجزيئى للبوليمر بصورة مستمرة إلى مفاعل البلمرة، الذى يحتوى على العامل المساعد والمذيب والكومونوميرcomonomer فى درجات حرارة تتراوح مابين 80 - 100م^5 وتحت ضغط قدرة 10 ضغط جوى. يفصل البوليمر عن المحلول بواسطة أجهزة الطرد المركزى (فى الطريقة المتبعة بشركة هوكست)، وبواسطة الفصل بالبخار (فى طريقة شركة سولفية)، أو بواسطة البخار ثم بواسطة الهواء الساخن (طريقة هوكست)، بينما يجفف البوليمر فى طريقة سولفية بواسطة الهواء الساخن. وتتطلب طريقة سولفية وجود مرحلة لتنقية وتجفيف المذيب قبل إرجاعة إلى المفاعل، بينما لاتتطلب طريقة هوكست مثل هذة المرحلة، بل يرجع المذيب رأساً من أجهزة الطرد المركزى إلى المفاعل بدون أى تنقية وبذلك تقل التكلفة الكلية لطريقة شركة هوكست الإنتاجية.

تحضير البولى إيثيلين عالى الكثافة بطريقة فيليبس:

تشبة هذة الطريقة اسلوب (زيجلر -ناتا) ولكنها تستخدم عامل حفز مختلف يتكون من ثالث أوكسيد الكروم CrO_3 المستند على الألومينا Al_2O_3 والبوليمر يتبع نظام المحلول غير المتجانس نظراً لعدم ذوبان عامل الحفز فى وسط التفاعل. ويكون هذا العامل المساعد فعال جداً بعد تنشيطة وذلك بتسخينة مع الهواء إلى درجة حرارة تبلغ 850م°. وتتراوح الإنتاجية مابين 500 - 50000 كجم لكل جرام من العامل المساعد. ويتراوح الوزن الجزئى للبوليمر المحضر بهذة الطريقة مابين 20،000 - 100،000

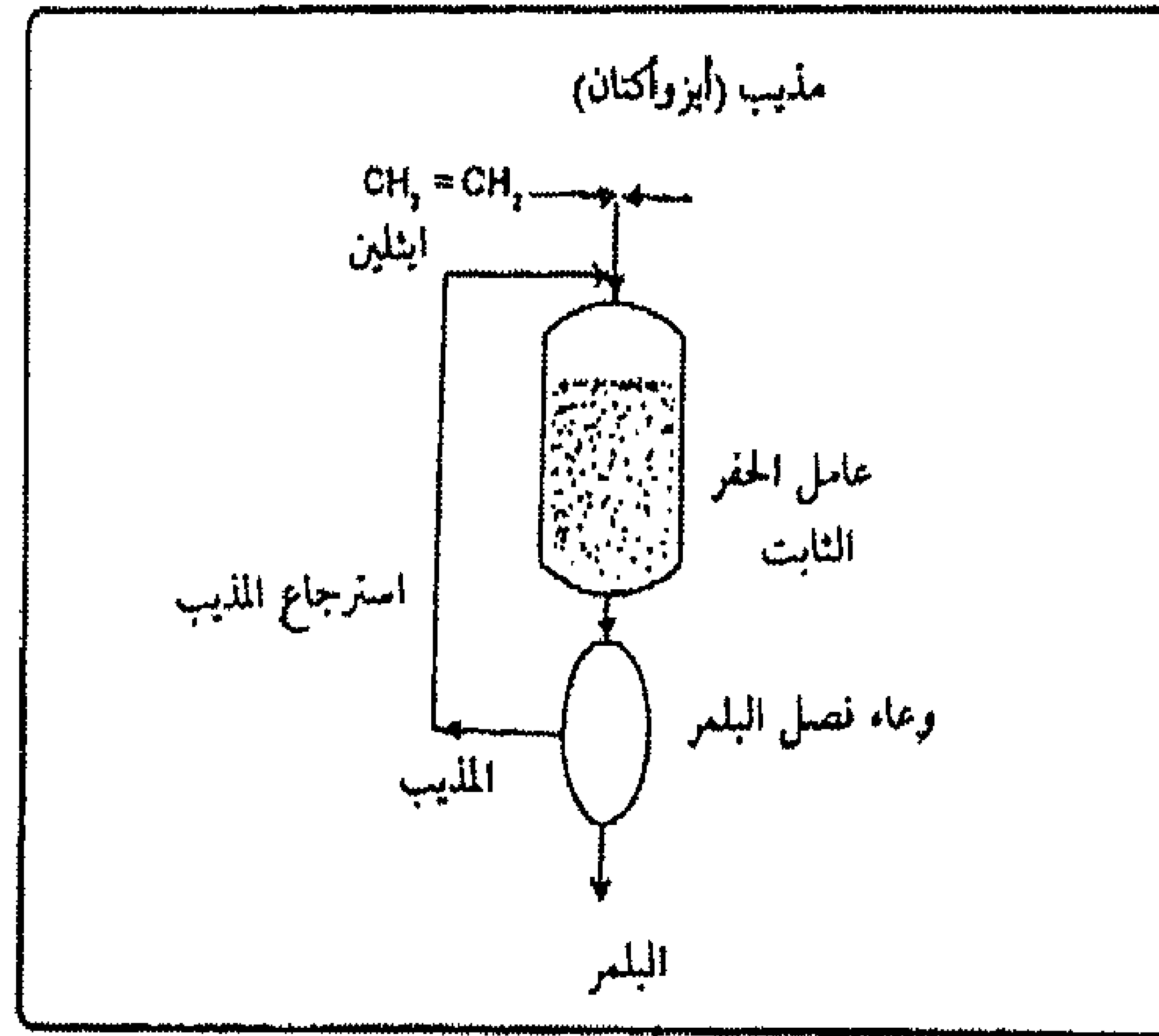


شكل رقم (126) إنتاج البولى إيثيلين عالى الكثافة بطريقة فيليبس.

ويوجد نوعان من المفاعلات المستخدمة:

أ- مفاعل عامل الحفز الثابت: Fixed Bed Reactor

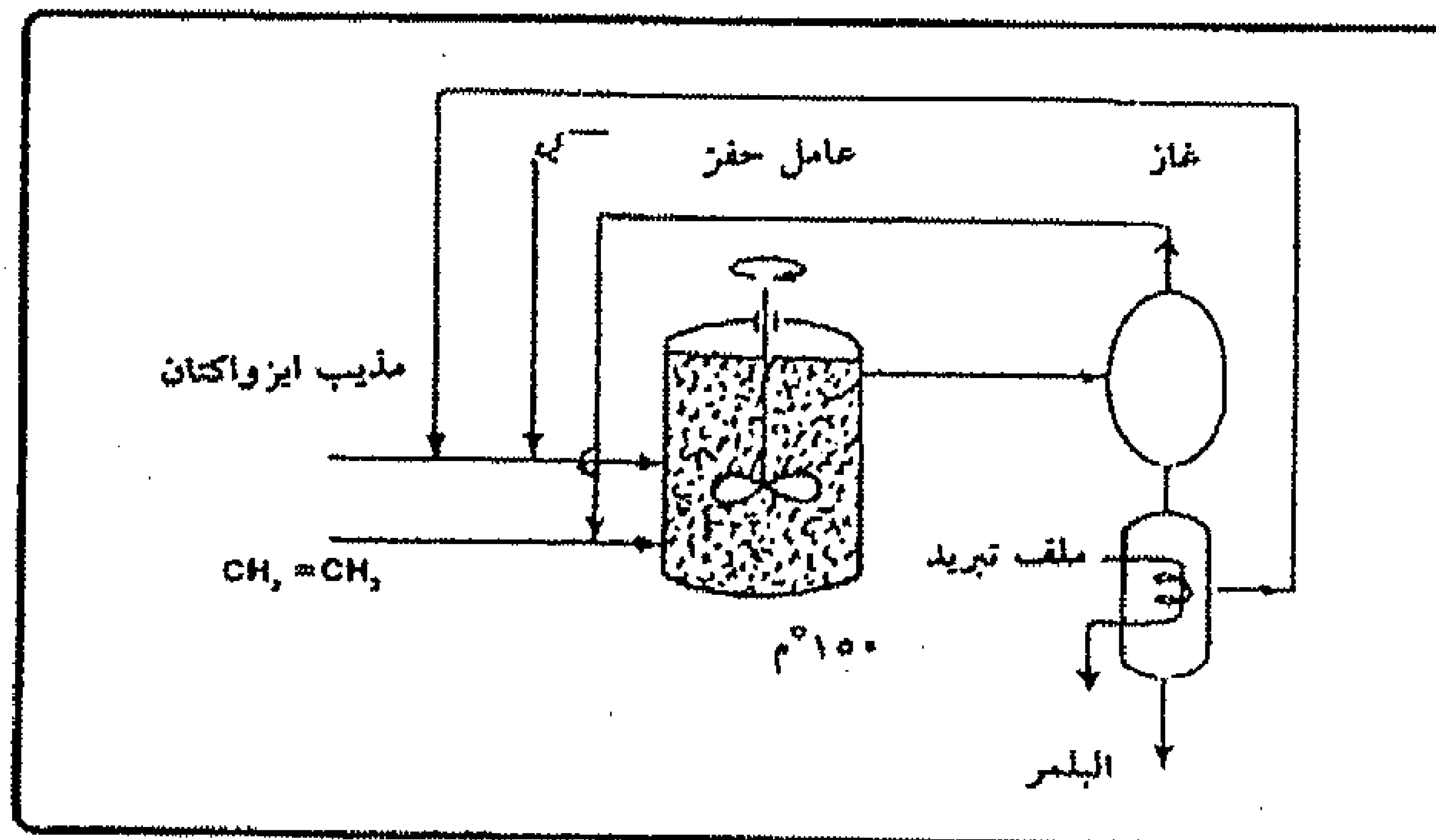
يجرى فى هذا المفاعل إذابة الأيثيلين فى سائل هيدروكربونى (أيزوأوكتان Isoo-tane) لعمل محلول مخفف من الأيثيلين (2 - 4 %) ويمر هذا المحلول على عامل الحفز فى صورة ثابتة فى وعاء التفاعل والمسخن عند درجة حرارة (150 - 180 م°) وتحت ضغط قدرة (20 - 40 ضغط جوى). ويتحول المونومير إلى بوليمر خلال مرورة على عامل الحفز الثابت بعد فترة أنتظار أكثر من ساعة، يستخرج بعدها محلول البوليمر من أسفل وعاء التفاعل، ثم يفصل المذيب ويسترجع عامل الحفز المختلط ويسترجع. واسترجاع عامل الحفز مهم لنقاوة البوليمر



شكل رقم (127) مفاعل عامل الحفز الثابت.

ب - مفاعل عامل الحفز المعلق: Slurry Reactor

يشبة مفاعل عامل الحفز المعلق ذلك المفاعل الذى يتم فية استخدام عامل الحفز (زيجلر-ناتا). ويتم فى هذا المفاعل إذابة الأيثيلين فى مذيب هيدروكربونى (ايزوأوكتان) ثم يخلط المحلول مع مسحوق عامل الحفز (أوكسيد الكروم على الألومينا) عند درجة حرارة أقل من 150م5 فى مفاعل المعلق (درجة الحرارة المنخفضة لاتساعد على ذوبان البوليمر الناتج فى المذيب) ويبقى عامل الحفز معلقاً فى وسط التفاعل بإستمرار التقليب. وتتم العملية تحت ضغط يتراوح مابين (20 - 40 ضغط جوى). ويتكون البوليمر على شكل معلق من الحبيبات التى لاتذوب فى المذيب. ويستمر إضافة المونومير فى محلولة حتى يغلظ قوام المعلق ثم تتوقف العملية ويفصل البوليمر ويغسل من معلقة فى المذيب بالترشيح ويغسل ويجفف. ويجب استرجاع المذيب واسترجاع عامل الحفز.



شكل رقم (128) مفاعل المعلق

كيمياء العوامل المساعدة المستخدمة فى تكنولوجيا فيليبس :

أكتشف هوكان فى مختبرات شركة فيليبس قابلية أكاسيد الكروم المستندة على السليكا، أو على سليكا الومينا لبلمرة الأيثيلين والبروبيلين تحت ضغوط جوية منخفضة. وتحضر هذه العوامل المساعدة بتشبيع السليكا أو السليكا ألومينا بالمحلول المائى لمركبات الكروم، مثل ثالث أوكسيد الكروميوم CrO_3 ثم تجفف السليكا المشبعة بمحلول مركبات الكروم، ثم ينشط العامل المساعد وذلك بتسخينة مع الهواء فى درجات حرارة تتراوح مابين 400 – 1000م° لعدة ساعات، ثم يخزن العامل المساعد المنشط تحت النيتروجين الجاف. عند مرحلة التنشيط يتحول حوالى 0،5 – 5 % من وزن العامل المساعد إلى ثالث أوكسيد الكروم CrO_3. ولقد أثبتت الدراسات العملية بأن السليكا فى العامل المساعد ليست فقط مادة حاملة أو ساندة دائماً، وإنما تعمل أيضاً على تثبيت ثالث أوكسيد الكروم عند درجة حرارة التنشيط. ومن المعروف أن ثالث أوكسيد الكروم يتحول عند درجات الحرارة الأعلى من 400م° إلى Cr_2O_3 . وتتحول نسبة كبيرة من مركبات الكروم المحملة على السليكا إلى Cr_2O_3 عند التنشيط عندما يكون تركيز الكروم أعلى من 5% من وزن العامل المساعد. وتعزى هذه الظاهرة إلى تراكم ثالث أوكسيد الكروم على المادة الساندة. كما وجد أيضاً أن ثالث أوكسيد الكروم أو أكاسيد الكروم الأخرى ليس لها القدرة على بلمرة الأيثيلين بدون تحميلها على السليكا وتنشيط العامل المساعد بالطريقة السابقة. وقد وجد أيضاً بأن مزيج أكاسيد الكروم والسليكا الجافة والمسخنة فى درجات حرارة عالية غير قادرة على بلمرة الأيثيلين مالم ينشط المزيج فى الهواء وعند درجة حرارة التنشيط المناسبة، وبالتالى فعند تسخين مزيج من ثالث أوكسيد الكروم والسليكا فى الهواء إلى درجات حرارة أعلى من درجة أنصهار ثالث أوكسيد الكروم(حوالى 197م°) على سطح السليكا يتغير لون العامل المساعد إلى اللون البرتقالى. وعند تسخين العامل المساعد إلى درجات حرارة أعلى من 200م° فى الهواء الساخن وتبريدة تحت النيتروجين الجاف يصبح العامل المساعد الناتج نشطاً وفعالاً ولة قابلية عظيمة لبلمرة الأيثيلين.

طرق فيليبس الإنتاجية لبلمرة الأيثيلين:

تجرى بلمرة الأيثيلين طبقاً لتكنولوجية فيليبس فى الطور العالق(الدقائق العالقة) وهى تتضمن عدة طرق تعرضت للتطوير حيث تعمل بنسبة تحويل تقرب من 90 % نسبة إلى الأيثيلين الداخل إلى المفاعل. ونظراً لضآلة كمية العامل المساعد المتبقى مع البوليمر نتيجة للأنتاجية العالية للعامل المساعد، والتى لاتؤثر على مواصفات البوليمر الفيزيائية وثباتة الحرارى، لذلك لاتحتاج هذ التكنولوجية بهذة الطريقة إلى مرحلة لفصل العامل المساعد عن البوليمر. وتجرى هذ البلمرة عادة فى سوائل هيدروكربونية لاتعمل على إذابة البوليمر عند ظروف البلمرة مثل الأيزوبيوتان أو الهكسان أو البنتان. وتتطلب هذة الطريقة استخدام غاز الأيثيلين عالى النقاوة، وكذلك الحال بالنسبة للسوائل الهيدروكربونية والغازات الأخرى الداخلة فى المفاعل. ولقد أثبتت الدراسات التجريبية أن تراكيز قليلة جداً تصل إلى مابين 1 – 5 جزء لكل مليون جزء من المواد الداخلة إلى المفاعل من بعض الشوائب مثل الأوكسيجين أو بخار الماء أو أول أوكسيد الكربون أو ثانى أوكسيد الكربون أو الهالوجينات أو الكحولات أو المركبات الكبريتية،أو المركبات المستقطبة التى تحتوى على الكلور أو السيانيد، أو الأيثيرات، تسمم العامل المساعد وتفقدة فعاليته. ومن الناحية العملية يضخ العامل المساعد الموجود عادة فى شكل عالق فى المذيب الهيدروكربونى، والأيثيلين النقى والهكسين- 1 المستخدم كمونوميرٍ، والهيدروجين الذى يستخدم كمنظم للوزن الجزيئى إلى مفاعل البلمرة حيث تتم بلمرة الأيثيلين عند درجات حرارية تتراوح مابين 100 – 108م^{5} وتحت ضغط قدرة 42 ضغط جوى ويكون البولى إيثيلين الناتج على هيئة عالق. ويبلغ تركيز البوليمر فى المفاعل حوالى 32 – 35 % بعد خروج عالق البوليمر من المفاعل بواسطة مايسمى بأقدام التركيد، ثم يمرر إلى خزان خاص يسمى Flash chamber بغرض فصل الأيثيلين غير المتفاعل والمذيب من دقائق البوليمر حتى يمكن إعادة أستخدامها. يجفف البوليمر الناتج ثم يحول إلى أجهزة البثق وتضاف إلية بعض المثبتات وبقية المضافات ،ثم يجرى بثقة إلى حبيبات بلاستيكية جاهزة للتخزين أو التصنيع.

تكنولوجية بلمرة الأيثيلين فى الطور الغازى:

تستخدم العوامل المساعدة المحتوية على مركبات الكروم المحملة على السليكا فى بلمرة الأيثيلين فى الطور الغازى. ولاتحتاج هذة الطريقة لأى مذيب، وبالتالى تقل التكلفة عن الطرق الأخرى بنسبة 15 %. وتتم بلمرة الأيثيلين فى مفاعلات خاصة تسمى بالمفاعلات ذات الطبقة المسالةfluidised bed reactor تحت ضغط يبلغ حوالى 20 ضغطاً جوياً وعند درجات حرارة تتراوح مابين 80 – 105م^5 وذلك أعتماداً على نوعية البوليمر المطلوب صناعتة. وتبلغ نسبة التحويل لكل دورة فى المفاعل حوالى 2 – 3 % من الأيثيلين الداخل إلى المفاعل ويبلغ زمن البقاء كل دقيقة فى المفاعل حوالى 5–3 ساعات بإستمرار، ويبلغ قطر هذة الدقائق حوالى 500ميكرون. ثم يسحب البوليمر من المفاعل بإستمرار ويفصل الأيثيلين المتبقى بواسطة النيتروجين الساخن ويرجع غاز الأيثيلين بعد تنقيتة إلى المفاعل.

تأثير ظروف البلمرة على المواصفات الأساسية للبوليمر:

وجد بأن الوزن الجزيئى للبوليمر يزداد إلى أن يصل حدة الأقصى، بإزدياد الضغط عند البلمرة. كما وجد أن معدل الوزن الجزيئى للبولى إيثيلين يزداد مع إنخفاض درجة حرارة البلمرة. كما ثبت عملياً وتجريبياً أن الوزن الجزيئى للبوليمر يعتمد أعتماداً كبيراً على درجة حرارة تنشيط العامل المساعد، أى أعلى من الحدود المثلى 400 – 850م^5 حيث يكبر معدل الوزن الجزيئى للبوليمر عند استخدام عامل مساعد منشط فى درجة حرارة 500م^5 بحوالى 5،3 مرة عن الوزن الجزيئى للبوليمر المحضر بإستخدام نفس العامل المساعد، ولكن منشط فى درجة حرارة 1500م^5 ويعتقد بأن لمجموعات الهيدروكسيل الموجودة على سطح السليكا تأثير كبير فى رفع الوزن الجزيئى للبوليمر الناتج. ومن ناحية أخرى وجد بأن لتركيز الكروم على سطح السليكا تأثير كبير على معدل الوزن الجزيئى للبوليمر، وقد وجد بأن الوزن الجزيئى يزداد بنسبة 40 % عند تقليل تركيز الكروم على السليكا من 0.75 – 0.001 %،كما لوحظ أيضاً بأن الوزن الجزيئى للبوليمر ينخفض فى وجود الهيدروجين أو الألفا–أوليفينات –olefinά ولهذا السبب يستخدم الهيدروجين بغرض السيطرة على الوزن الجزيئى للبوليمر. ويمكن السيطرة على أهم المواصفات الأساسية للبوليمر كما يلى:

1 – السيطرة على الوزن الجزيئى للبوليمر من خلال تغير تركيز الهيدروجين فى المفاعل، والسيطرة على درجة حرارة البلمرة، وحسب نوعية وطبيعة العامل المساعد ودرجة حرارة تنشيطة.

2 – السيطرة على توزيع الوزن الجزيئى للبوليمر، وذلك بالأعتماد على نوعية العامل المساعد المستخدم وطريقة تحضيرة.

3 – السيطرة على كثافة البوليمر ومقاومة البوليمر للتشقق بسبب تعرضة لظروف بيئية قاسية، وذلك بإستخدام وأنتقاء كوبوليمر مناسب من صنف ألفا أولفين وتغير تركيزة عند البلمرة.

4 – تحديد ودراسة الظروف التجريبية للبلمرة وذلك بإستخدام مفاعلات تجريبية، ثم أستخدام مفاعلات شبة أنتاجية، ثم يجرى تجربة هذة الظروف فى الوحدات الإنتاجية.

خواص البولى إيثيلين عالى الكثافة:

تصل درجة التبلور إلى 90 % – سلسلة البوليمر خطية على معظم طولها وتحتوى على تفرعات جانبية قليلة– تصل درجة الأنصهار إلى 135م^{5} – تتراوح الكثافة مابين (0.95 – 0.97جم/سم^{3}) – يتميز بدرجة صلابة أكبر من درجة صلابة البولى إيثيلين المنخفض الكثافة – لة نفس درجة المقاومة للكيماويات مثل البولى إيثيلين العادى– أكثر مقاومة لنفاذ الأبخرة والغازات.

جدول (41)

بعض الخواص الميكانيكية للبولي إثيلين العالي الكثافة المقوى بواسطة الألياف الزجاجية

الخواص	النسبة المئوية الوزنية للألياف الزجاجية المضافة (٪)			
	٠	١٠	٢٠	٣٠
قوة الشد Tensile strength × 10^{-6}	٢٥.٥	٤١.٨	٦٠.٨	٦٩.٨
نيوتن / م^{2} (N/m^{2})	٢٠.٧	٤٤.٢	٦٧.٢	٨٤.٧
قوى اللوى Flexural strength (نيوتن / م^{2}) × 10^{-6}	٨.٦	٢٤.٣	٤٠٣	٥٤.٧
معامل اللوى Flexural modulus نيوتن / م^{2} × 10^{-8}	٧١	١١٦	١٢٩	١٣٠
درجة حرارة التشوه تحت قوة ٤.٦ × ١٠ $^{-٥}$ نيوتن / م^{2}	١٨.١	٤.٠	٢.٨	١.٧
قوة التصادم Impact strength (مقاسة بواسطة الكرة الساقطة) (نيوتن . متر)				

تأثير المواصفات الأساسية للبوليمر على خواصة الفيزيائية:

المواصفات الأساسية للبولى إيثيلين هى التى تحدد خواصة الفيزيائية وطبيعة مصهورة وظروف تصنيعة. وتعتمد كثافة البوليمر، على سبيل المثال، على عدد التفرعات الجانبية فى سلسلة البوليمر وطول هذة التفرعات، وكذلك الحال بالنسبة لكثافة البوليمر ودرجة تبلورة، كما أن زيادة عدد التفرعات الجانبية تقلل من كثافة البوليمر ودرجة تبلورة. ولكثافة البوليمر تأثير كبير على خواص البوليمر الميكانيكية والحرارية. ومن الملاحظ أن زيادة كثافة البوليمر تؤدى إلى تحسن خواص البوليمر الميكانيكية مثل المتانة وقوة الشد ودرجة تلين البوليمر. وزيادة الكثافة من ناحية أخرى تؤدى إلى النقصان فى استطالة البوليمر ونقصان فى مقاومة التصادم. ومن الخصائص الأخرى الهامة للبوليمر معامل السيولة، الذى يعتبر دالة للوزن الجزيئى للبوليمر حيث يقل معامل السيولة مع زيادة الوزن الجزيئى للبوليمر. كما يعبر معامل السيولة كذلك على لزوجة مصهور البوليمر، وبالتالى يقل معامل السيولة كلما ازدادت لزوجة مصهور البوليمر. وتتغير بعض خواص البوليمر الميكانيكية مع تغير معامل السيولة وتؤدى إلى زيادة صلادة البوليمر، كما تؤدى إلى زيادة مقاومتة للتشقق تحت تأثير الأجهاد، وإلى زيادة مرونة المصهور من ناحية أخرى، كما أن معامل السيولة تؤدى إلى سهولة تصنيع البوليمر. وتعتمد خواص البوليمر الفيزيائية والميكانيكية أيضاً على توزيع الوزن الجزيئى للبوليمر، وعندما يكون البوليمر ذو وزن جزيئى ضيق الأنتشار يؤدى ذلك إلى زيادة المقاومة للصدمات وزيادة نسبة الأستطالة عند الشد، غير أنة عندما يكون للبوليمر وزن جزيئى واسع التوزيع يكون أكثر عرضة للأنسياب ويكون تصنيعة أسهل ولة مقاومة أعلى مقاومة للتشقق تحت تأثير الأجهاد ويكون مصهورة أكثر مرونة وذات قوة ألتواء أعلى، كما أن لمعظم خصائص البوليمر الأساسية تأثير بليغ على الصفات التصنيعية للبوليمر.

جدول رقم (42)

الاستخدامات	المواصفات الضرورية
صناعة الأنابيب	بوليمر ذو وزن جزيئى عالى
الأجزاء القوية جداً فى بعض الماكينات	بوليمر ذو وزن جزيئى عالى جداً
الجراكن والعبوات وكعوازل للأسلاك	بوليمر ذو وزن جزيئى واسع الأنتشار
طلاء الورق وصناعة الأجزاء ذات القدرة على الألتواء.	بوليمر ذو وزن جزيئى ضيق الأنتشار.
مقاومة التشقق بتأثير الظروف البيئية.	بوليمر ذو تفرعات قصيرة.
استخدامات تستوجب أن تكون مرونة مصهور البوليمر عالية.	بوليمر ذو تفرعات طويلة.
عوازل للأسلاك والمنتجات المصنوعة بالقولبة الدورانية.	درجة معينة من التشابك.
استخدامات تحتاج إلى الصلابة والمتانة وقليلة النفاذية للغازات.	درجة عالية من البلورة.

المواصفات الأساسية للبولى إيثيلين العالى الكثافة والسيطرة النوعية:

يوجد العديد من المواصفات للبوليمر التى تحدد صلاحية استعمالة لغرض معين منها فيزيائية وكيميائية وميكانيكية، إلا أن هناك ثلاثة مواصفات أساسية يعتمد عليها لتحديد نوعية البوليمر وهى: الكثافة- معامل السيولة- توزيع الوزن الجزيئى.

وتعتبر كل صفة من هذة الصفات الثلاثة دالة للعديد من الصفات الأخرى المعتمدة عليها بشكل مباشر أو غير مباشر.

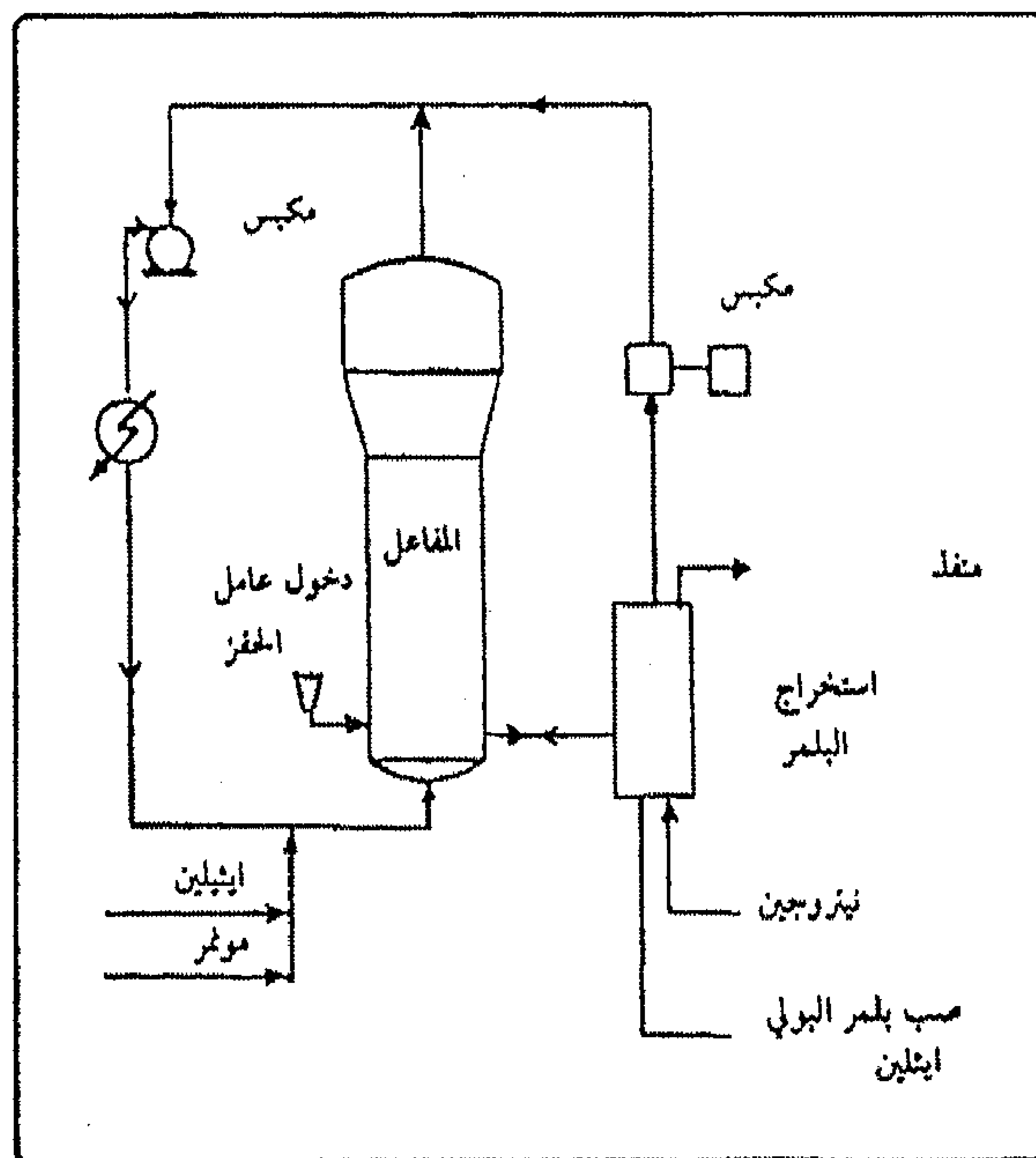
الاستخدامات الصناعية للبولى إيثيلين عالى الكثافة:

يستخدم فى إنتاج القوارير والزجاجات والجالونات والأوعية الأخرى فى عمليات التشكيل بالنفخ، كما يستخدم فى عمليات التشكيل بالحقن، وفى إنتاج أنابيب العزل الكهربى وأغراض التغطية، وإنتاج الأكياس القوية والأفلام والأدوات الزراعية والصناعية وغيرها.

ثالثاً: البولى إيثيلين الخطى المنخفض الكثافة: Linear Low Density Polyethylene (LLDPE)

يعتبر البولى إيثيلين المنخفض الكثافة من البوليمرات الهامة صناعيا وينتج صناعياً على مقياس ضخم جداً فى العديد من المجمعات البتروكيماوية فى جميع أنحاء العالم. وتجرى بلمرة الأيثيلين لأنتاج هذا النوع من البولى إيثيلين عند ضغوط تتراوح مابين 1000 -

3400 ضغط جوى وعند درجات حرارية تتراوح مابين 100 – 200م° بإستعمال بادئات مكونة للجذور الحرة مثل البيروكسيدات أو غيرها من البادئات. تجمع خواص هذا النوع بين خواص البولى إيثيلين منخفض الكثافة المتفرع وبين خواص البولى إيثيلين عالى الكثافة. ويجب أن يكون غاز الأيثيلين المناسب لأنتاج هذا النوع من البوليمر بدرجة عالية من النقاوة ، ويجب أن يكون خالياً من الأستيلين. ولقد طورت فى السبعينيات من القرن الماضى طريقة جديدة لبلمرة الأيثيلين إلى البولى إيثيلين المنخفض الكثافة بإستعمال عوامل تحتوى على المركبات العضوية الفلزية.



شكل رقم (129) مخطط يوضح إنتاج البولى إيثيلين الخطى منخفض الكثافة.

يتم إنتاج هذا البوليمر بنظام بلمرة الغاز مع إستخدام عامل حفاز (أوكسيد الكروم) على شكل مسحوق محمل على المونومير الغازى وهو يمر فى المفاعل على هذة الصورة fluidized bed تحت ضغط 30 ضغط جوى ودرجة حرارة 100م°، وينتج البوليمر على شكل حبيبات معلقة، وتترك الحبيبات الناتجة والتى تتكون على مدى 2 – 5 ساعات حتى يصل قطر الحبيبة إلى 500 مليميكرون وبعدها يفصل البوليمر ويغسل ويجفف. وتتميز هذة الطريقة

بعدم إستخدام أى مذيب، كما أن العامل المساعد المستخدم لايتطلب استرجاعة لضألة الكمية المستخدمة والمتبقية حيث أنها لاتؤثر كثيراً على نقاوة البوليمر الناتج، ولذلك تعد هذة الطريقة أقتصادية جداً. وتتراوح كثافة الأنواع التجارية من البولى إيثيلين المنخفض الكثافة المنتج تحت ضغوط عالية بين 0.935 – 0.915جم/سم^3 ويستعمل بشكل عام لبلمرة الأثيلين تحت الضغوط العالية إلى البولى إيثيلين منخفض الكثافة نوعان من المفاعلات يسمى النوع الأول المفاعلات الأنبوبية، ويسمى النوع الثانى المفاعلات الوعائية ذات الضغط العالى. ومن المعروف بأن البوليمر المنتج فى المفاعلات الأنبوبية أكثر صلاحية لأنتاج الرقائق وأن البولى إيثيلين المنتج فى المفاعلات الوعائية أكثر صلاحية لأغراض الطلاء.

تأثير ظروف التفاعل على خواص البوليمر النهائية:

يوجد عدد من الظروف الخاصة التى تؤثر على خواص البولى إيثيلين الناتج ومن أهم هذة العوامل:ظروف التفاعل(الضغط ودرجة الحرارة)،نوعية الكومونومير،نوعية المذيب،طبيعة العوامل المنظمة للوزن الجزيئى وغيرها. وعلى سبيل المثل، وجد أن للضغط تأثير كبير على كثافة البوليمر الناتج وتوزيع الوزن الجزيئى للبوليمر الناتج. وبزيادة الضغط تزداد كثافة البوليمر وإلى تكون بوليمر ذو وزن جزيئى أضيق توزيعاً، كما تؤدى زيادة الضغط إلى قلة عدد التفرعات الجانبية أى تقل درجة التفرع. ويقصد بدرجة التفرع عدد التفرعات الجانبية لكل ألف ذرة كربون من السلسلة البوليمرية. غير أن لدرجة الحرارة تأثير عكسى على صفات البوليمر السابقة حيث تؤدى زيادة درجة الحرارة إلى خفض كثافة البوليمر الناتج، ويعرض طيف أنتشار الوزن الجزيئى وتزداد درجة التفرع.

مراحل الإنتاج الصناعى للبولى إيثيلين المنخفض الكثافة:

أهم الطرق التكنولوجية المتبعة مايستخدم المفاعلات الوعائية ذات الضغط العالى. ويمكن تلخيص أهم هذة المراحل الإنتاجية كما يلى:

أ- وحدة ضغط الأيثيلين النقى: وهى تتكون من وحدتين حيث يضغط الأيثلين فى الوحدة الأولى إلى حوالى250 ضغط جوى، ثم يضغط الأيثلين فى الوحدة الثانية إلى مابين 1200 – 2100 ضغط جوى، ويضخ بعد ذلك إلى وحدة المفاعل الوعائى

ويجب أن تكون درجة حرارة الأيثلين المضغوط الداخل إلى المفاعل مضبوطة، أى تتراوح مابين 40 – 70م5 حسب نوعية البوليمر المطلوب إنتاجة ونوع العامل المساعد المستخدم.

ب- وحدة المفاعل: المفاعلات المستخدمة لبلمرة الأيثيلين تكون من نوع المفاعلات الوعائية المزودة بمحرك كهربى يقوم بتدوير محتويات المفاعل لأن لسرعة المزج والخلط تأثير كبير على نوعية البوليمر الناتج. ويدخل الأيثيلين إلى المفاعل من عدة فتحات مصممة لهذا الغرض، ويضخ إلى المفاعل أيضاً محلول البادىء الذى يكون عادة مذاباً فى مذيب هيدروكربونى. ومن المعتاد إجراء فحوصات وتحاليل بشكل دورى على محاليل البادىء وذلك لمعرفة تركيز البادىء فى المحلول الهيدروكربونى، ويستخدم لهذا الغرض أجهزة طيف الأشعة تحت الحمراء. وتتراوح درجة الحرارة داخل المفاعل بين 150– 290م5 ويعتمد على ذلك نوع البادىء المستخدم، ويجب أن تكون الدرجة مناسبة لتفكك البادىء المكون للجذور الحرة.

ج- وحدة تبريد نواتج البلمرة: بعد خروج مزيج التفاعل من وحدة المفاعلات يكون المزيج محتوياً على المونومير غير المتفاعل والبوليمر، ويدخل المزيج إلى وحدة تبريد نواتج البلمرة. وتتألف هذة الوحدة من مبادلات حرارية تكون على هيئة أنابيب مزدوجة يجرى بينها الماء الذى يستخدم كوسيط للتبريد. وتعتبر وحدة التبريد هامة جداً لأنها تقوم بمهمة السيطرة على درجة حرارة مزيج البلمرة، أى السيطرة على نسبة البلمرة التى تحدث خارج المفاعل والتى تؤدى أحياناً إلى الأرتفاع المفاجىء فى درجة حرارة النواتج، وهذة بدورها تعمل على التحلل الحرارى الأنفجارى للبوليمر. وتكون درجة حرارة مزيج البلمرة فى هذة الوحدة عادة أقل من 315م5.

د- وحدة الفصل: يتم فصل البوليمر المنصهر عن الأيثيلين غير المتفاعل فى منظومة عوازل الضغط العالى. وتبلغ النسبة الوزنية لغاز الأيثيلين غير المتفاعل حوالى95 %

نسبة إلى الأيثيلين الكلى الداخل إلى مفاعل البلمرة إذ يعاد غاز الأيثيلين غير المتفاعل إلى وحدة التدوير حيث يبرد إلى حوالى 40م^{5} . ويتم فى هذة الوحدة فصل الشحوم البارافينية ذات الأوزان الجزيئية المنخفضة وهى تجمع عادة فى وعاء عازل. ويضخ غاز الأيثيلين المدور بعد تنقيتة من الشحومات إلى وحدة الضاغط الثانوية مباشرة دون أن يمر بوحدة الضاغط الأولية، وذلك لأن ضغطة يكون عادة أعلى مما فى الضاغطات الأولية وبذلك يمتزج مع غاز الأثيلين القادم من الضاغط الأولى.

هـ- وحدة البثق: بعد فصل مصهور البوليمر عن مزيج البلمرة يحقن إلى مصهور البوليمر المضافات المختلفة التى تضاف إلى البوليمر بغرض تحسين بعض صفاتة الفيزيائية والميكانيكية وتجرى هذة العملية فى خزان خاص يسمى خزان البثق. ويندفع البوليمر من خزان البثق إلى الباثقات التى تحول المصهور إلى حبيبات ذات أحجام مناسبة تبرد هذة الحبيبات بالماء البارد ثم ترشح هذة الحبيبات وتخفف بواسطة معدات نقل هوائية إلى خزانات الخلط ثم إلى محطات التعبئة والتخزين.

المركبات المضافة المستعملة مع البولى إيثيلين:

تضاف إلى البولى إيثيلين أنواع عديدة من المواد المضافة بهدف تحسين أو إدخال بعض الخصائص المرغوبة على البوليمر. ومن أهم هذة المضافات مايلى:

مضادات الأكسدة: تضاف إلى البولى إيثيلين بعض مضادات الأكسدة بهدف المحافظة على خصائصة الفيزيائية والكيميائية مثل اللون ومعامل الأنسياب أثناء التخزين أو عند تصنيع البوليمر، أو عند استخدام المنتجات المصنوعة من البولى إيثيلين لأن البولى إيثيلين المنخفض الكثافة يكون معرضاً للتأكسد ويعانى تحللاً حرارياً عند تعرضة للتسخين أثناء تصنيعة فى وجود الأوكسيجين أو الهواء الجوى أو الأوزون أو تعرضة للأشعة فوق البنفسجية. وأهم المضادات المستخدمة مع البولى إيثيلين داى بيوتيل ثلاثى بارا- كريزول/ داى لوريل ثيوداى بروبيونات/ تراى (نونيل فينيل) فوسفيت(Tri(nonyl phenyl) phosphite.

العوامل المضادة للألتصاق: تضاف إلى البولى إيثيلين بعض العوامل المانعة للألتصاق تمنع إلتصاق رقائق البولى إيثيلين مع بعضها ويستعمل لهذا الغرض نوع خاص من السليكا وسليكات الكالسيوم.

عوامل انزلاقية: تضاف بعض المركبات إلى البولى إيثيلين بهدف رفع درجة أنزلاق رقائق البولى إيثيلين على بعضها وتمنع الألتصاق بينها، كما تقلل من الأحتكاك بين سطوح الرقائق الملامس لبعضها وبين سطوح الماكينات المستعملة فى التصنيع. وتبلغ نسبة هذة العوامل المضافة مابين 1 – 3 % من وزن البوليمر. ومن أهم العوامل الأنزلاقية المستعمل أميدات الأحماض الدهنية، أو مشتقات أسترات الأحماض الدهنية. ولعوامل الأنزلاق وموانع الألتصاق دور كبير فى تسهيل عملية بثق البوليمر عند تصنيعة إلى رقائق أو تحويل الرقائق إلى أكياس بلاستيكية، أو عند استخدام رقائق البولى إيثيلين فى مجال التغليف.

عوامل مانعة للشحنات الكهربية المستقرة(الشحنات الأستاتيكية): تعمل إضافة بعض المركبات إلى البولى إيثيلين على خفض وتقليل تكون الشحنات الكهربية الأستاتيكية على سطوح الرقائق والمنتجات المصنوعة من البولى إيثيلين وبذلك تمنع تراكم الغبار والأوساخ على هذة المنتجات. وتعتبر هذة الخاصية هامة جداً عند استخدام البولى إيثيلين لأغراض التغليف وبشكل خاص عند تغليف المواد الغذائية. ومن أهم المركبات المستخدمة لهذا الغرض مشتقات الأيثوكسى للأمينات الدهنية والتى تنتج عادة من تفاعل مول واحد من الأمينات الدهنية التى نحصل عليها من زيت الحوت، أو زيت جوز الهند مع مولين من أوكسيد الأيثيلين.

المواد الملونة: يضاف إلى البولى إيثيلين بعض المواد الملونة حيث يستخدم مسحوق أسود الكربون بمثابة الصبغة السوداء، وهو من المواد الهامة لأنة يمنع كذلك تأثير الأشعة الفوق بنفسجية على البوليمر . كما قد تضاف أنواع من الصبغات الأخرى بغرض الحصول على منتج بلون مناسب. وقد يكون لكمية الأضافات الزائدة تأثير سلبى على مواصفات وخصائص البولى إيثيلين. ولقد لوحظ أن إضافة زيادة من موانع الألتصاق

تؤدى إلى ظهور بقع شاحبة تسمى pin point gel على الأفلام أو الرقائق المنتجة منة. وعند إضافة زيادة من عوامل الأنزلاق تؤدى إلى الأفراط فى أنزلاق المنتجات بحيث يصعب تكديس مجموعات من الأكياس والشنط البلاستيكية على بعضها، على سبيل المثال. أو تؤدى إلى أنزلاق العلب المغلفة برقائق البولى إيثيلين والمرتبة على بعضها فى المخازن. كما تؤدى إلى وجود صعوبات عند لحام أطراف رقائق البولى إيثيلين. ويجب مراعاة النقاط الأتية عند اختيار المواد المضافة :أن تكون عديمة اللون والرائحة- أن تكون جيدة التجانس مع البولى إيثيلين- أن لاتتفاعل المضافات مع بعضها- أن تكون رخيصة الثمن- أن تكون غير سامة.

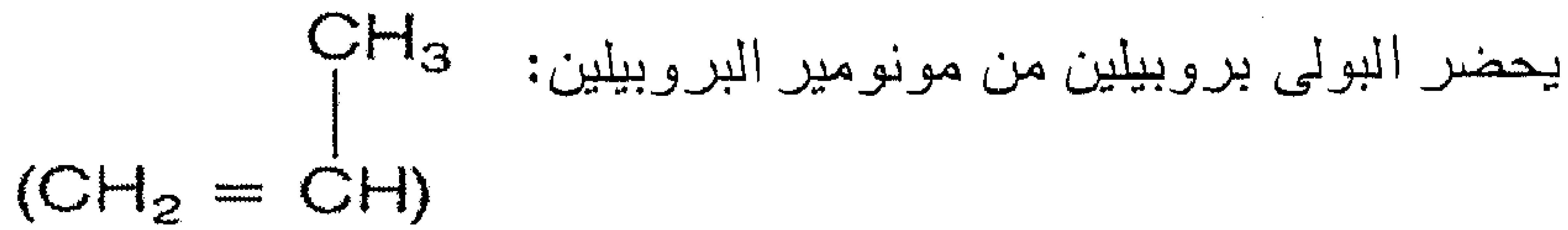
ظاهرة تكوين الجيل فى إنتاج البولى إيثيلين منخفض الكثافة:

عند ظروف البلمرة يحدث أحياناً أنعزال بعض سلاسل البوليمر عن محيط البلمرة ومكوناتة. فإذا كانت هذة السلاسل تحمل جذوراً حرة فسوف تنمو هذة السلاسل وتكون تشعبات عديدة عن طريق تفاعلات أنتقال السلسلة النامية ضمن نفس جزيئة البوليمر. وعند هذة الظروف سوف تستمر السلسلة بالنمو طيلة الوقت وبذلك يكبر وزنها الجزيئى بشكل أستثنائى مكونة سلسلة بوليمرية ذات وزن جزيئى عالى جداً وذات تشعبات عديدة. وقد يحدث هذا النوع من التفاعلات فى خطوط تغذية المفاعل حيث تنفصل بعض جزيئات البوليمر النامية نتيجة للأنخفاض النسبى فى درجة الحرارة، أو قد تحدث فى المفاعل نفسة إذا كان اختيار ظروف التفاعل غير مناسب من ضغط ودرجة حرارة حيث يؤدى ذلك إلى انفصال طور البوليمر العالى اللزوجة. ففى طور البوليمر هناك أتجاهين لللتفاعل إما أن يكون تفاعل النمو بطيئاً بسبب نقص فى تركيز الأيثيلين (المونومير) لأن أنتشار البوليمر إلى داخل هذا الطور اللزج يكون بطيئاً جداً والأتجاة الأخر أن يكون تفاعل نمو هذة السلسلة سريعاً جداً عندما يكون الجذر الحر على سطح البوليمر المنفصل. وينمو بشكل استثنائى وذلك لأستبعاد حدوث تفاعلات الأنتهاء بسبب اللزوجة العالية للبوليمر المنفصل . ونتيجة لذلك يتكون بولى إيثيلين ذات مواصفات سلبية لأن هذا التفاعل يؤدى إلى تكوين

بوليمر يسمى الجيلgel والتى قد تؤدى إلى حدوث تفاعلات التحلل وتعرف هذة الظاهرة بظاهرة Norish-Thrommsdorff.

رابعاً: بلاستيك البولى بروبيلين

يحضر البولى بروبيلين من مونومير البروبيلين:



ونحصل على البروبيلين من عمليات إنتاج البتروكيماويات فى تكسير النافثا كمنتج ثانوى من إنتاج الأيثيلين. وتتم بلمرة البروبيلين بإستخدام العامل الحفاز(زيجلر- ناتا) كما يحدث فى إنتاج البولى إيثيلين عالى الكثافة.

خواص البولى بروبيلين: يعتبر أخف أنواع البلاستيك وأقلها كثافة(0.905جم/سم^3) - يمكن للأدوات المصنوعة من هذا البوليمر تحمل عملية التعقيم بالغلى فى الماء لأن درجة أنصهارة تصل إلى 165م^5 - لة درجة تبلور عالية ولذلك فهو بوليمر لة قوة شد عالية- يمتاز بصفات العزل الكهربى الممتازة مع قوة مقاومة للكيماويات والرطوبة العالية لأنة مادة خاملة جداً كيميائياً- هذا البوليمر أقل مقاومة للضوء والأكسدة، ولذلك يجب أن يضاف فى خليط التشكيل مادة مثبتة ضد الأكسدة تمتص الأشعة فوق البنفسجية حتى يمكن حماية البوليمر من التكسير.

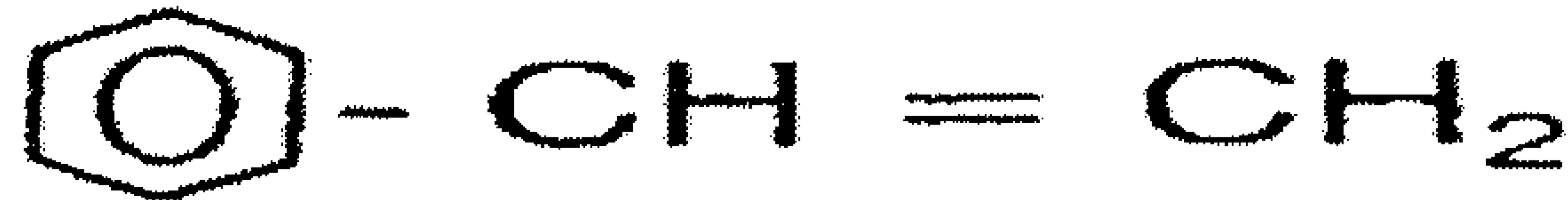


شكل (130) صورة تجمع بين هوجانHogan وبانكيسBanks عندما قاما بتحضير البولى بروبيلين والبولى إيثيلين الخطى بعملية الضغط المنخفض بإستعمال أوكسيد معدنى كعامل مساعد.

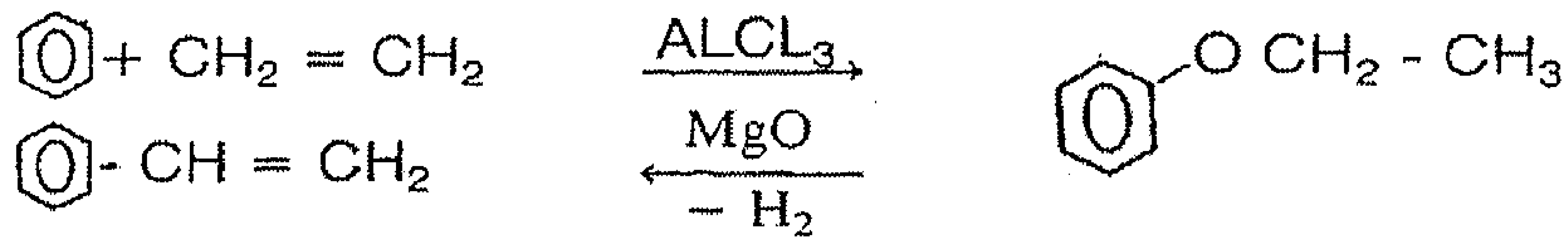
ستخدامات البولى بروبيلين: يستخدم كثيراً فى عمليات التشكيل بالحقن لأنتاج قطع الغيار المتنوعة، ومجالات الأستخدام المنزلى مثل الأجزاء الداخلية للثلاجات والغسالات والمطابخ، كما يستحدم كخيوط صناعية تستخدم فى صناعات الحبال والأربطة(فى صورة خيوط مستمرة) أو فى صورة ألياف لصناعة سجاد الموكيت.

خامساً: بلاستيك البولى ستيرين

يحضر البولى ستيرين من مونومير الأستيرين



والذى يمكن الحصول علية من تفاعل البنزين مع الأيثيلين تحت ضغط وفى وجود كلوريد الالومونيوم اللامائى كعامل حفاز كالأتى:



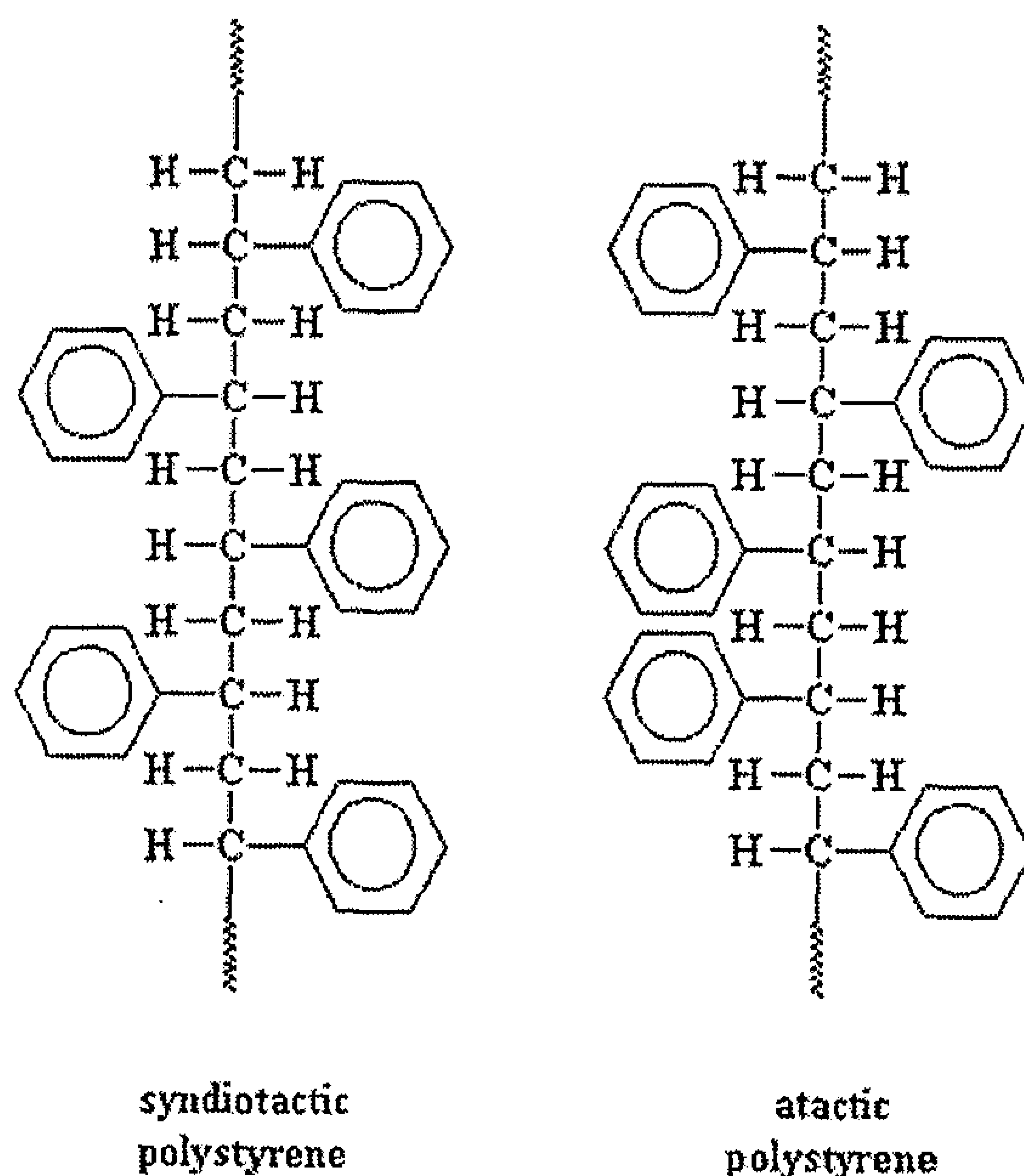
ايثيل بنزين

ويقوم مركب (MgO) بالمساعدة فى عملية نزع الهيدروجين.

طريقة بلمرة الأستيرين: تتم البلمرة بطريقة بلمرة المستحلب أو بطريقة بلمرة المحلول، ولكن معظم البولى ستيرين المنتج يحضر بطريقة بلمرة المعلق أو بطريقة بلمرة المونومير الخالص.

خواص البولى ستيرين: عبارة عن بوليمر خطى السلسلة ويكون فى صورة التركيب العشوائى atactic وينتج كذلك بوليمر غير متبلور نهائياً. وقد أمكن إنتاج بولى ستيرين متبلور فى صورة ايزوتاكتيك، ولكن وجد أن هذا البوليمر المتبلور ليس لة ميزة كبيرة عن البولى ستيرين العادى. درجة الأنصهار 240م^5 ودرجة الأنتقال الزجاجى 80 م^5– خامل كيميائياً ويقاوم القلويات والمواد المؤكسدة والمواد المختزلة والأحماض الهالوجينية– يمكن نيترتتة بحامض النيتريك كما يمكن سلفنتة بحامض الكبريتيك المركز عند درجة 90م^5 إلى بوليمر يذوب فى الماء – يمكن تشكيلة بسهولة بواسطة التشكيل بالحقن، ويعتبر بلاستيك

مثالى لأستخدامة فى هذة الطريقة- بوليمر شفاف لأنة غير متبلور ولذلك يستخدم فى الأشارات الضوئية وذلك بسبب تميزة بمعامل انكسار عالى 1.65 - يمتاز بصفات العزل الكهربى العالى كما يمتاز البوليمر بقوة الشد الكبيرة.



يلاحظ أن البولى ستيرين سينديوتاكتيك لة تركيب منتظم وبالتالى يمكنة أعطاء تركيب بلورى، أما تركيب أتاكتيك الغير منتظم لايمكنة عمل ترتيب بلورى.

عيوب البولى ستيرين: ضعيف المقاومة تجاة المذيبات بشكل عام حيث يذوب تماماً فى البنزين عند درجة حرارة الغرفة - لايناسب الأستخدام خارج المنزل حيث يصفر لونة ويتشقق عند تعرضة للعوامل الجوية - يعتبر من أهش أنواع البلاستيك لأنة بلاستيك غير متبلور. وعلى الرغم من أن درجة انصهارة عالية تصل إلى 240م5 إلا أنة يتغير حرارياً عند درجة حرارة منخفضة تبدأ من 82 - 88م5 وهذا يعنى أن البولى ستيرين لايصلح فى إنتاج الأدوات التى يتطلب تعقيمها غليها فى الماء. ولتلافى عيوب ستيرين المشار إليها فإن البولى ستيرين كثيراً ماينتج فى صورة بوليمر مختلط من الأستيرين مع مونوميرات أخرى.

البوليمرات المختلطة للبولى ستيرين:

1 - **بوليمر مختلط من الأستيرين مع البوتادايين:**

ينتمى هذا البوليمر المختلط إلى مجموعة بوليمرات المطاط الطبيعى، وأهم الخلطات المستخدمة هى 60 %ستيرين+ 40 % بيوتادايين لأنتاج بوليمر مختلط تتكون من بلوكات متبادلة من البولى ستيرين مع البولى بيوتادايين وتتم بلمرة هذا البوليمر المختلط بطريقة البلمرة بالأنيونات، وعند درجات الحرارة العالية فإن البوليمر المختلط يتحول إلى بلاستيك منصهر عادى.

جدول (43)

مكونات البلمرة المستحلبة المستخدمة لإنتاج الستايرين — بيوتادايين

جزء بالوزن	Component	المكونات
25	Stryrene	ستايرين
75	Butadiene	بيوتادايين
180		الماء
5.0	Emulsifier	المادة المستحلبة
0.5	Mercaptan	المركبتان
0.0024	NaOH	هيدروكسيد الصوديوم
0.03	Cumene hydroperoxide	هيدروبيروكسيد الكيومين
0.14	$FeSO_4$	كبريتات الحديد
0.18	$Na_4P_2O_7.10H_2O$	بايروفوسفات الصوديوم

2 - **بوليمر مختلط من الأستيرين والأكريلونيتريل:**

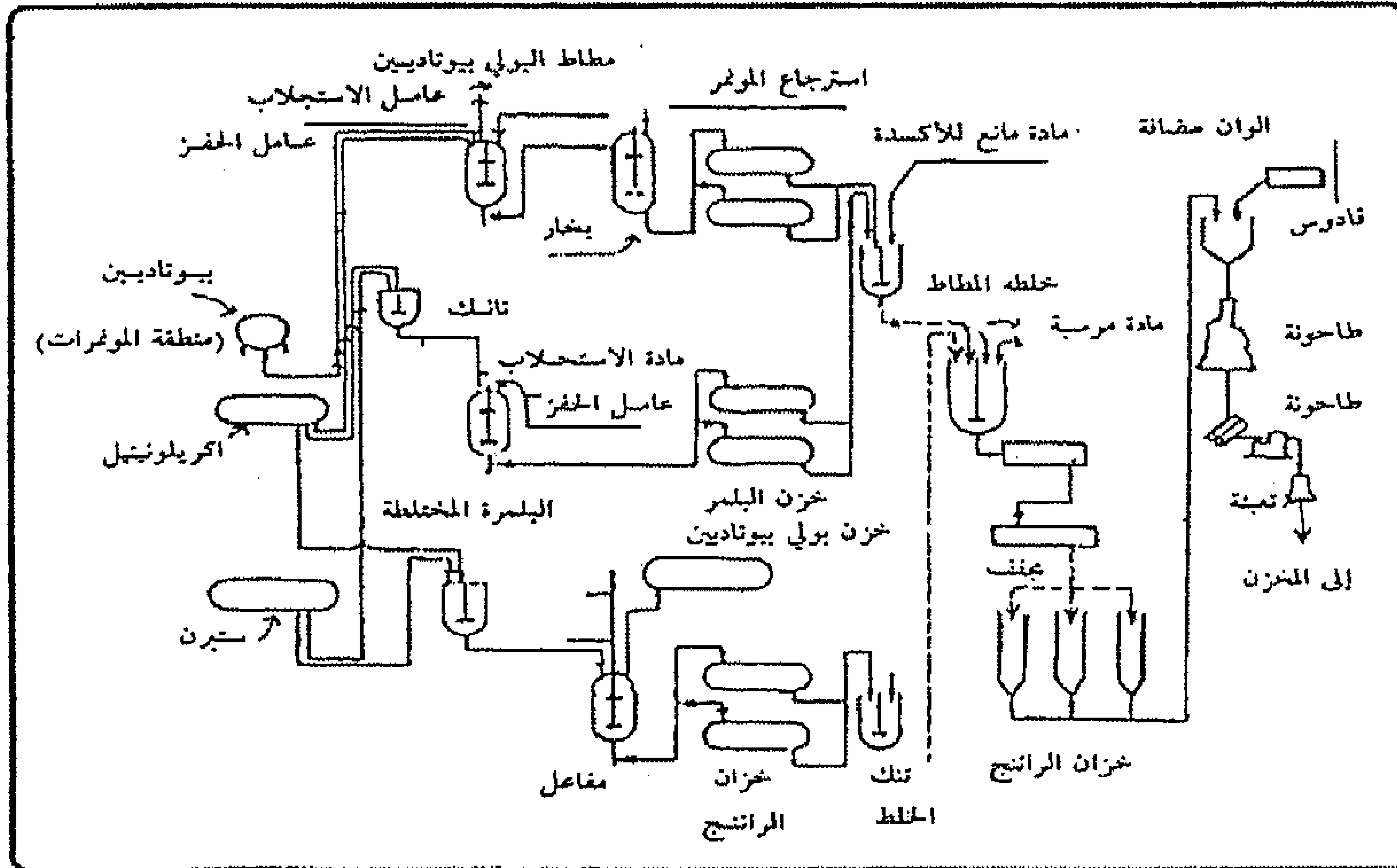
يتم تحضير هذا البوليمر المختلط من 76 % ستيرين مع 24 % أكريلونيتريل CH2=CH-CN والذى يزيد من قوة الجذب الطبيعية بين سلاسل البوليمرات. ويمتاز هذا البوليمر المختلط بأن درجة تحولة الحرارى أعلى منها فى حالة البولى ستيرين الخالص وتصل إلى مابين 90 – 92م°، كما أن مقاومتة الصدمات عالية، ولكن لونة يكون أكثر إصفراراً من البولى ستيرين العادى.

3 - البولى ستيرين المضاد للصدمات والمعدل بالمطاط:

هذا النوع ليس بوليمر مختلط مثل البوليمر المختلط من الأستيرين والبيوتادايين ولكن عند إدخال المطاط في شكل جسيمات صغيرة في صورة غروية داخل مصهور البولى ستيرين ينتج بوليمر لة درجة عالية من مقاومة الصدمات ، لأن إدخال المطاط يزيد كثيراً من درجة جمودToughness البولى ستيرين ويقلل بذلك من درجة هشاشيتة .

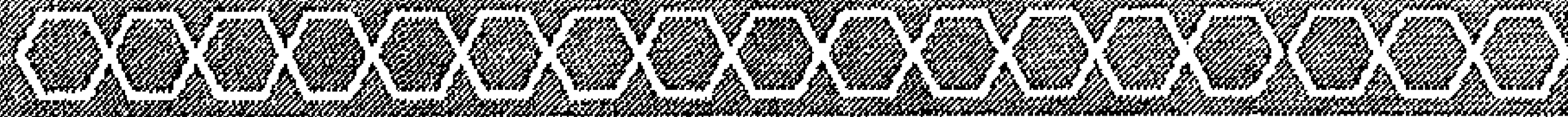
4 - بلاستيك أكريلونيتريل بيوتادايين ستيرين ABS

يتكون هذا البلاستيك من بوليمر مختلط من الأستيرين مع الأكريلونيتريل ، وعند صهر هذا البوليمر المختلط يضاف لة جسيمات غروية من المطاط (البولى بيوتادايين) ومن هنا جاء الأسم أكريلونيتريل بيوتادايين ستيرين ABSنسبة إلى الأكريبونيتريلA والبيوتادايينB والأستيرينS على الترتيب .



شكل رقم (131)أنتاج بلاستيك أكريلونيتريل بيوتادايين ستيرين

خصائص بوليمرABS: عالى المقاومة لدرجات الحرارة المرتفعة أكثر من البولى ستيرين المعدل بمفردة- من أنواع البلاستيك الهندسية حيث يستخدم فى العديد من التطبيقات ليحل محل المعادن- ويعتبر من أفضل أنواع البلاستيك تقبلاً لعمليات الطلاء الكهربىElectroplating



5 - البولى ستيرين المقوى بالألياف الزجاجية:

أمكن زيادة مقاومة البولى ستيرين وتقوية البولى ستيرين المخلوط والبولى ستيرين المعدل وكذلك بلاستيكABS بإدخال الألياف الزجاجية بنسبة تصل إلى 24% وتدخل هذة الألياف فى البوليمر خلال عملية التشكيل بالحقن.

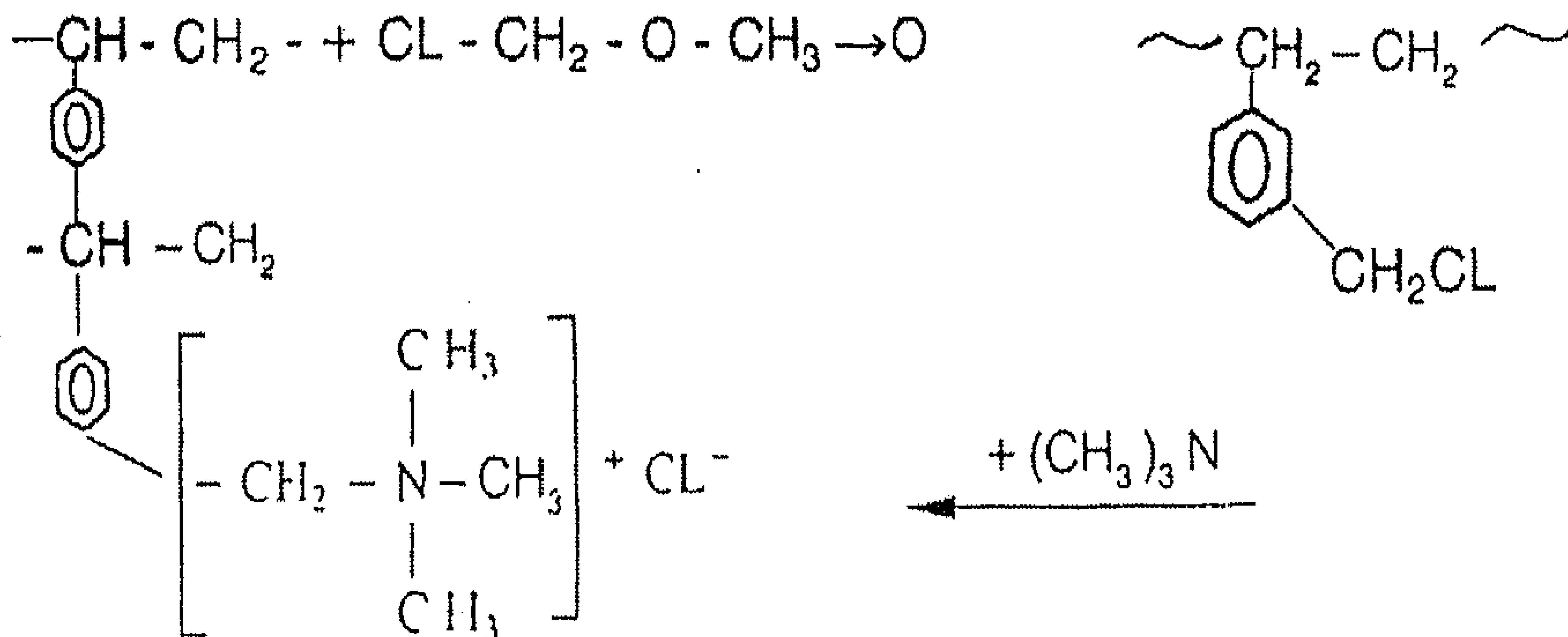
إنتاج البولى ستيرين المستخدم فى راتنجات التبادل الأيونى:

أولاً: راتنجات التبادل الأيونى الكاتيونية

تنتج هذة الراتنجات من بلمرة الأستيرين مخلوطاً بالقليل من مونومير داى فينيل بنزينdivinyl benzene وباستخدام طريقة بلمرة المعلق. والبوليمر المختلط الناتج يكون فى صورة كرات صلبة، ويعرض هذا البوليمر لعملية السلفنة بإستخدام حامض الكبريتيك المركز أو المدخن لأدخال مجموعة السلفونيكSO3H فى كل حلقة بنزين على سلسلة البوليمر المختلط.

ثانياً: راتنجات التبادل الأيونى الكاتيونية

تنتج راتنجات التبادل الآنيونية بواسطة البلمرة المختلطة للأستيرين مع نسبة قليلة من مونومير داى فينيل بنزين ومن مونومير فينيل ايثيل بنزين. وبعد إنتاج كرات البوليمر المختلط بطريقة بلمرة المعلق يعالج بمركب كلوروداى ميثيل إيثيرCH2-O-CH3 Cl- لأدخال مجموعة كلوروميثيل على حلقة البنزين، وبعد ذلك يحضر ملح أمونيوم رباعى بتفاعل البوليمر مع تراى ميثيل أمين.





شكل رقم (132) مخطط إنتاج راتنجات التبادل الآيونى من البولى ستيرين

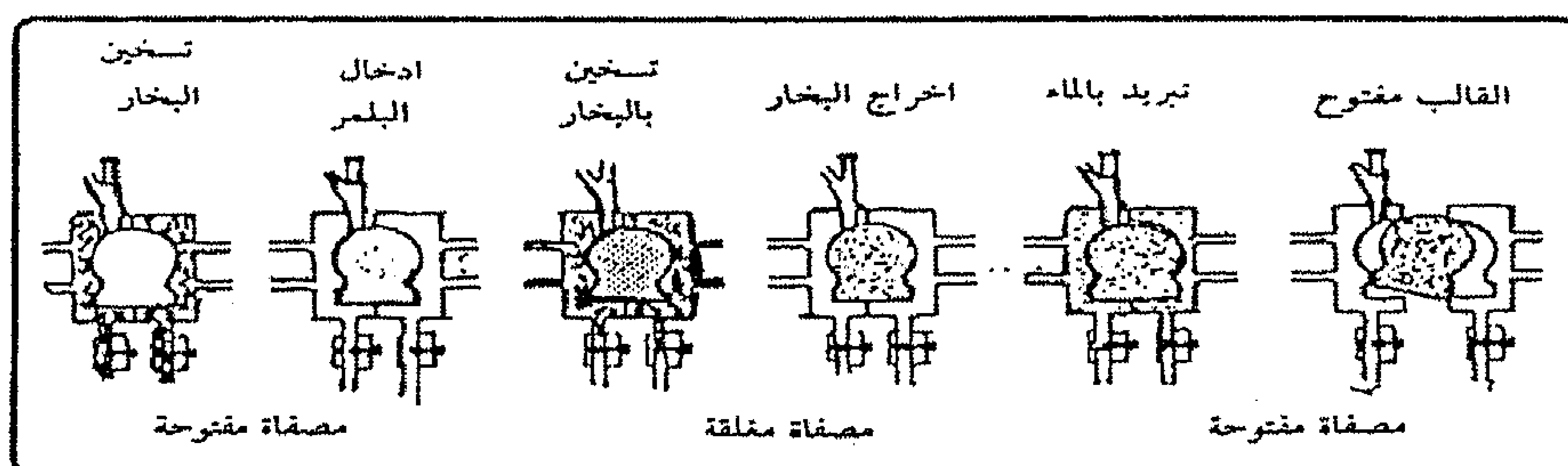
7 - البولى ستيرين الرغوى:

يمتاز هذا النوع من البلاستيك بخفة الوزن ولذلك يستخدم فى صناعة العديد من الأدوات مثل الأكواب وأطباق الجاتوهات وأوعية التبريد والثلاجات المتنقلة وفى شحن الطرود. ويعتمد إنتاج هذا البلاستيك على إدخال سائل هيدروكربونى مثل البنتان داخل حبيبات البولى ستيرين العادى وذلك من خلال نقع البولى ستيرين فى هذا السائل عند درجة حرارة أقل من 20م5 ولمدة طويلة. ويتم التشكيل على مرحلتين:

المرحلة الأولى:يتم فية نفخ الحبيبات إلى درجة الكثافة المطلوبة ويتزايد بخار الماء والتقليب(وهى عملية تشبة إنتاج الفشار)

شكل رقم (133) المرحلة الأولى لنفخ حبيبات البولى ستيرين الرغوى.

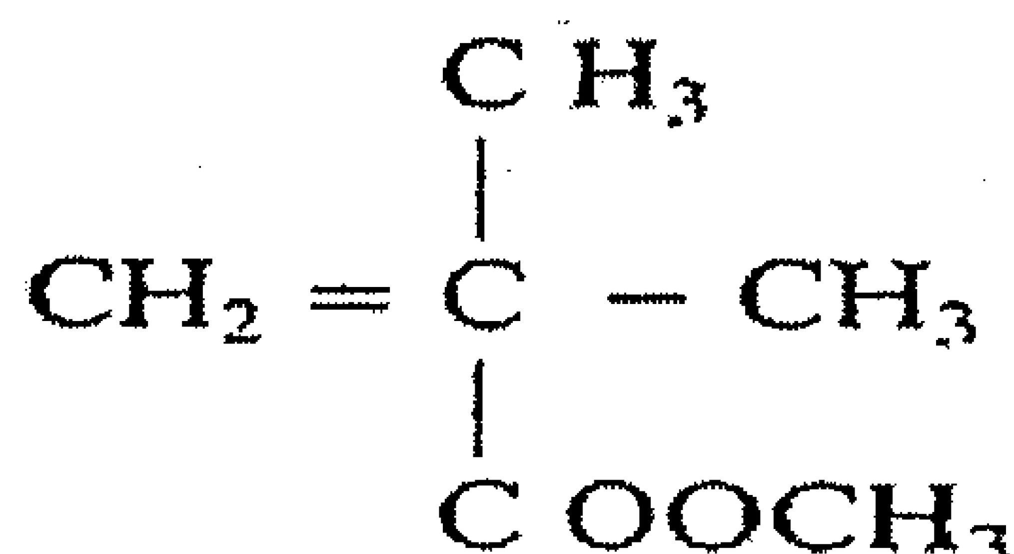
المرحلة الثانية: تتم فيها عملية صب الحبيبات بتسخينها فى قالب الصب حيث تنصهر وتنتفخ وتلتصق مع بعضها وتأخذ شكل القالب.



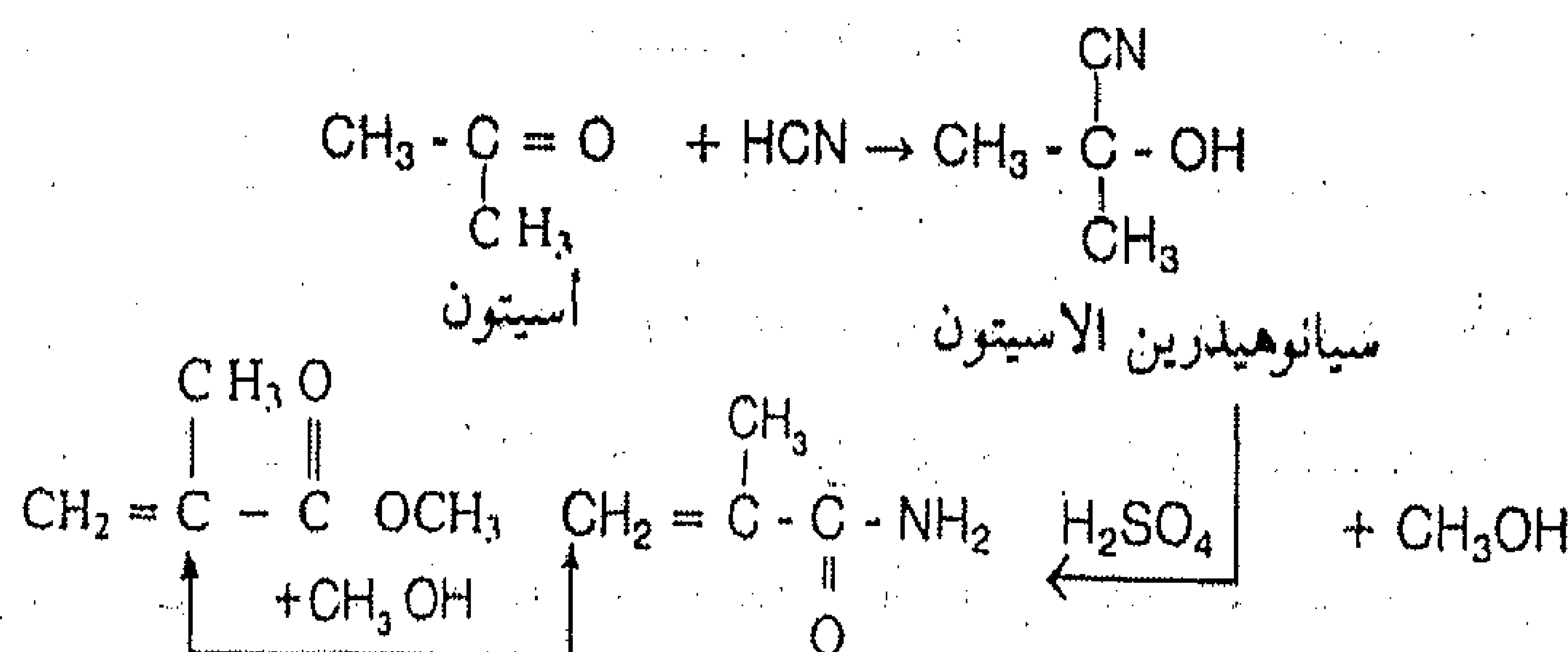
شكل رقم (134) مخطط لعملية التشكيل بالصب لحبيبات البولى ستيرين الرغوى(خلال المرحلة الثانية).

سادساً: بلاستيك البولى ميثيل ميثا أكريلات(Poly Methyl Methacrylate (PMMA

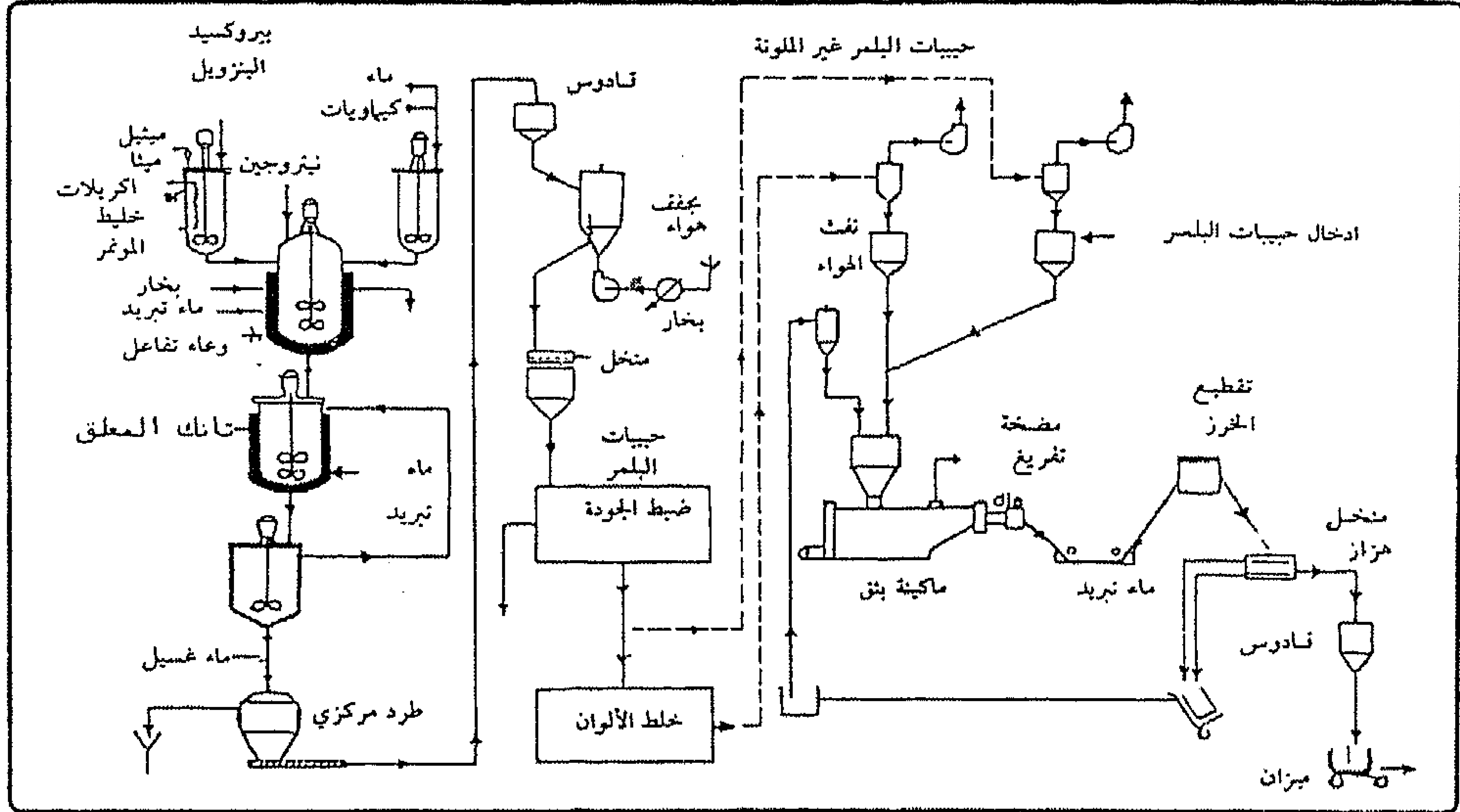
أكثر أنواع اللاستيك شفافية ودرجة أنصهارة عالية ومقاومتة للصدمات عالية. ويمتاز بالمقاومة العالية للطقس الخارجى عن البولى ستيرين، ويمكن تشكيلة فى العديد من الأشكال منها الأنابيب والألواح المصبوبة والقضبان، كما يمكن تشكيلة بطريقة البثق أوالحقن. ويتم تحضير مونومير ميثيل ميثا أكريلاتMMA كالأتى:



يحضر هذا المونومير بتسخين سيانو هيدرين الأسيتون(الذى يحضر من حامض الهيدروسيانيك والأسيتون) مع حامض الكبريتيك المركز. ولايفصل المنتج ولكن يترك لأستمرار تفاعلة مع الكحول الميثيلى لتكوين الميثيل أكريلات مباشرة.



خطوات البلمرة:تتم البلمرة بنظام بلمرة المونومير الخالصBulk أو بنظام بلمرة المعلق. والبوليمرالناتج يمكن استخدامة فى عمليات التشكيل بالبثق او بالحقن.



شكل رقم (135) مخطط يوضح إنتاج بوليمر الميثيل ميثا أكريلات بنظام بلمرة المعلق.

ولكن عند إنتاج ألواح زجاجية أو أنابيب فإن البلمرة تتم بطريقة المونومير الخالص فى القالب المطلوب(طريقة السبك). وتبدأ هذة البلمرة بصب محلول غليظ القوام من بوليمر بادىء. وهذة الطريقة الأخيرة تمثل عملية بلمرة bulk ولكن تتميز بسهولة التخلص من حرارة التفاعل.

خصائص بوليمر البولى ميثيل ميثا أكريلات(PMMA) :

عبارة عن بوليمر خطى يتلين بالحرارة لة شكل تركيبى فراغى منتظم يصل إلى حدود70 – 75 % من نوع السنديوتاكتيكsyndiotactic وهو بوليمر غير متبلور نتيجة وجود تفرعات جانبية كبيرة – عالى المقاومة للقلويات– عالى الشفافية ولذلك يستخدم كبديل للزجاج –عالى المقاومة للتأثيرات الجوية ولذلك يستخدم فى النوافذ والاشارات الضوئية وغيرها، إلا أن بلاستيكPMMA أضعف من الزجاج كثيراً بالنسبة لمقاومة الأحتكاك والخدش– يمتاز بقوة الشد العالية – لة مقاومة عالية للصدمات تساوى قوة مقاومة

بوليمرات البولى ستيرين المضاد للصدمات- تصل درجة الأنتقال الحرارى إلى 90م5 – صفات العزل الكهربى جيدة ولكنها ليست ممتازة – يتشكل بسهولة ومقاوم للتشقق.

استخدامات بوليمر البولى ميثيل ميثا أكريلات:

الإشارات الضوئية فى السيارات، وفى صناعة العدسات، وأيدى الفرش، وصناعة الأحجار الكريمة المقلدة، أما الأستعمال الرئيسى فهو عمليات الصب والسبك فى شكل ألواح تشبة ألواح الزجاج ومنها زجاج البليكسplexiglass وزجاج الليوسيتlucite المستخدمة فى أغراض البناء والتشييد.

ب - بلاستيك بولى إيثيل سيانو أكريلات: Polyethyl Cyano Acrylate

ينتج هذا البلاستيك من بلمرة مونوميرethyl cyano acrylate ويستخدم هذا البوليمر فى صناعة المواد اللاصقة الحديثة لأنة يعطى فيلم فى منتهى القوة. وتتم عملية البلمرة فى وجود قاعدة خفيفة حتى فى وجود الماء.

سابعاً: بلاستيكات أسيتات البولى فينيل

يحضر هذا البوليمر من مونومير الفينيل اسيتات$CH2=CH-O-OC-CH3$

ويحضر هذا المونومير من إضافة حامض الخليك إلى الأسيتيلين:



$$CH{\equiv}CH+CH3-COOH---- \longrightarrow CH3-COO-CH=CH2$$

طرق البلمرة:

أ- طريقة بلمرة المونومير الخالصBulk :تعتبر بلمرة مونومير الفينيل بطريقة المونومير الخالص صعبة جداً نظراً للصعوبة الشديدة فى التحكم فى الوصول بالتفاعل إلى نسبة تحول عالية، وكذلك فإن صفات البوليمر تكون غير جيدة نظراً لوجود تفرعات كبيرة فى هذة الحالة على سلسلة البوليمر الناتج.

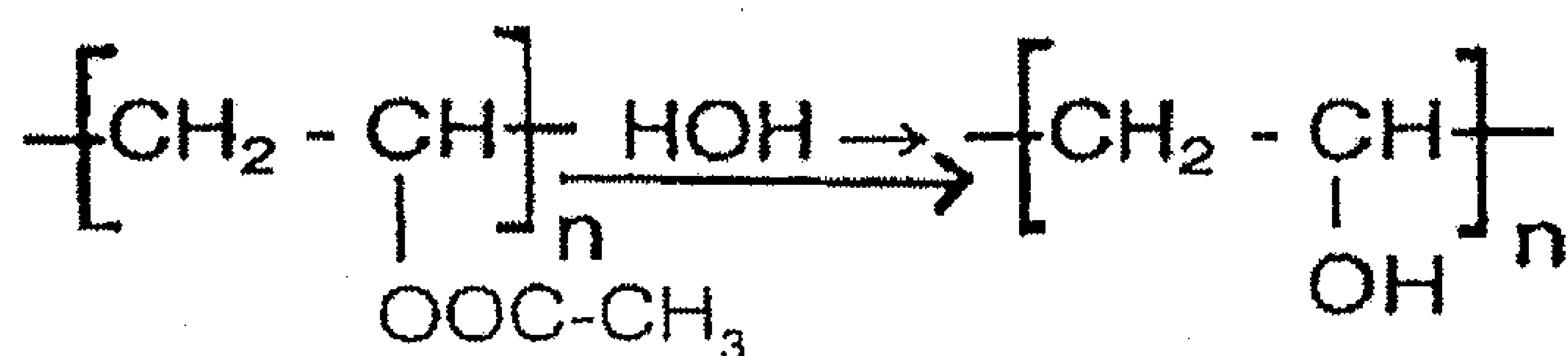
ب- طريقة البلمرة بنظام بلمرة المعلق: فى هذة الطريقة يجب إضافة مواد معينة إلى خليط البلمرة حتى يمكنها تغليف حبيبات البوليمر الناتج ومنع إلتصاقها ببعضها مثل إستخدام المواد المنشطة للسطح والمثبتة للمعلق.

ج- طريقة البلمرة بنظام المستحلب: تعتبر من أنسب الطرق لأنتاج البولى فينيل أسيتات . ويستخدم البوليمر الناتج فى صورة المستحلب فى كثير من الأستخدامات وبدون أن يفصل البوليمر الصلب.

خصائص بوليمر بولى فينيل اسيتات:

البوليمر غير متبلور حيث أن تركيبة الفراغى عشوائى- درجة انتقالة الزجاجى حوالى 28م[5]. ويصبح البوليمر لزجاً وطرياً عند درجة حرارة أعلى قليلاً من درجة حرارة الغرفة كما هو الحال مع البوليمر منخفض الوزن الجزيئى والذى يكون هشاً، ويصبح ليناً وطرياً عند تعرضة لعملية العجن، ولذلك فإن هذا البوليمر يستخدم فى صناعة اللبان chewing gum-والبوليمر لايتحلل بالأماهة فى المحلول المتعادل ولكنة يتحلل فى المحاليل الحامضية أو القاعدية.

الاستخدامات الصناعية: يستخدم البوليمر فى صورة المستحلب حيث يصنع منة المواد اللاصقة(وهى لازمة للصق الخشب مع الفورمايكا والجلود وخلافة)، كما يستعمل فى صناعة البويات المستحلبة (اللاتكس). وكذلك يستخدم بوليمر بولى فينيل اسيتات فى إنتاج بوليمرين أخرين هما: 1 - بوليمر البولى فينيل كحول polyvinyl alcohol وينتج بعمل الإماهة أو تصبن البوليمر حيث يكون للبوليمر الناتج قابلية للذوبان فى الماء.

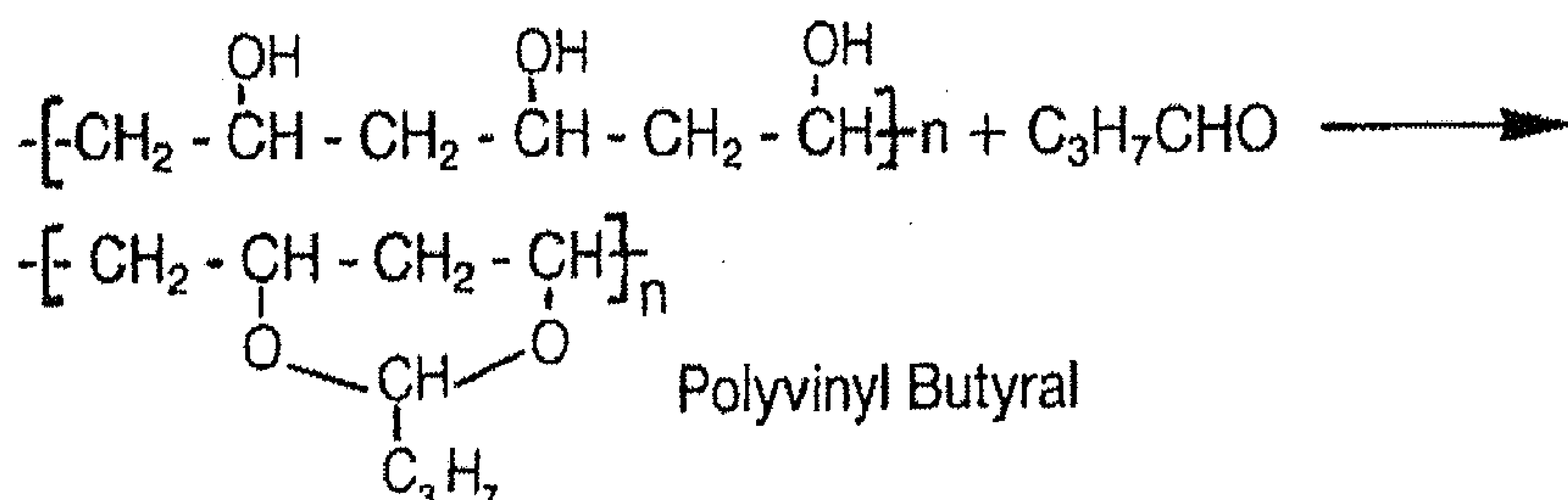


بولى فينيل اسيتات   كحول البولى فينيل

ويستخدم البوليمر فى عمليات النسيج كمادة تبويش للألياف الصناعية، كما يمكن إنتاجة فى صورة ألياف صناعية.

2 - بولى فينيل أسيتال polyvinyl acetal ويحضر هذا البوليمر من بوليمر البولى فينيل كحول بتكثيفة مع ألدهيد مثل البيوتيرالدهيد.





$$-[-CH_2 - \underset{}{\overset{OH}{CH}} - CH_2 - \overset{OH}{CH} - CH_2 - \overset{OH}{CH}]_n + C_3H_7CHO \longrightarrow$$

$$-[-CH_2 - CH - CH_2 - CH]_n \quad (O-CH(C_3H_7)-O)$$

Polyvinyl Butyral

ويحضر بوليمر البولى فينيل البيوتيرال من محلول مائى للبولى فينيل كحول ويضاف لة مركب البيوتيرالدهيد والعامل الحفاز(حامض الكبريتيك) حيث يترسب البولى فينيل بيوتيرال من المحلول المائى. ويستخدم البولى فينيل بيوتيرال فى صناعة زجاج الأمان المستخدم فى السيارات حيث يتميز بدرجة ألتصاقة العالية بالزجاج كما أن الفيلم المنتج منة يمتاز بالمتانة والشفافية العالية جداً، كما أنة مقاوم لأشعة الشمس.

إستخدام البولى فينيل بيوتيرال فى صناعة زجاج الأمان:

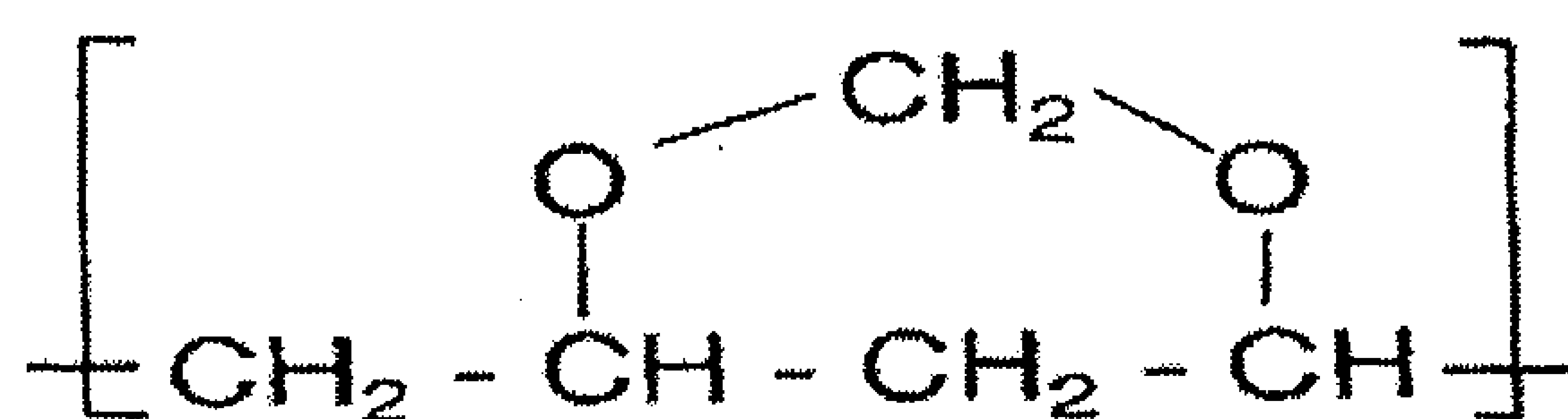
يخلط البوليمر مع ملدن plasticizer مثل داى بيوتيل سيباكات بنسبة 40 - 45 % بالوزن فى وجود مذيب مثل الأيثانول لعمل كتلة بلاستيكية تنبثق على شكل لوح رقيق فى محلول ملحى، حيث ينفصل المذيب ويترك اللوح الرقيق ثم ينشر علية بيكربونات الصوديوم أو مسحوق التلك، ثم يطوى اللوح ويخزن لحين الأستعمال. وعند الأستخدام ينظف اللوح من المساحيق ويفرش بين لوحى الزجاج عند درجة حرارة منخفضة، ثم يوضع فى أوتوكلاف (وعاء التفاعل) عند درجة حرارة عالية وضغط لأتمام عملية اللصق.

ثامنا: بلاستيك البولى فينيل كحول

يحضر البوليمر من تصبين بوليمر البولى فينيل اسيتات، كما أن تحضير البوليمر بالأماهة بالقاعدة اسرع من الأماهة بالحامض. وتم الأماهة بواسطة إذابة البولى فينيل أسيتات فى الكحول ثم إضافة العامل المساعد والتسخين وترسيب البولى فينيل كحول من الوسط الكحولى.

خصائص بوليمر كحول البولى فينيل: بوليمر غير متبلور ولكن يمكن تحويلة لبوليمر متبلور عن طريق عملية السحب- البوليمر لايتلين بالحرارة ولكن يتكسر ويفقد الماء عند درجة حرارة أعلى من 150 م^{5} ويصبح داكن اللون-البوليمر يذوب ببطء فى الماء البارد، ولكنة يذوب بدرجة أعلى فى الماء الساخن ويذوب تماماً عند درجة حرارة 90م^{5}، إلا أن إضافة أى آثار من الحامض تساعد على تكوين روابط عرضية تجعل من البوليمر مادة غير ذائبة- ويمكن تحويل البولى فينيل كحول إلى بولى فينيل اسيتات بتفاعلة مع أنهيدريد حامض الخليك.

الإستخدامات الصناعية: نظراً لأن البوليمر يذوب فى الماء لذا يستخدم كمادة تزيد من درجة لزوجة المواد المعلقة أو المستحلبة (مادة مثخنة)، وفى عملية تبويش الخيوط بدلاً من النشا. ويستخدم فى صورة خيوط صناعية بعد تحويل البوليمر إلى مادة لاتذوب فى الماء وذلك بتفاعلة مع الفورمالدهيد ويصبح تركيب البوليمر كالأتى:

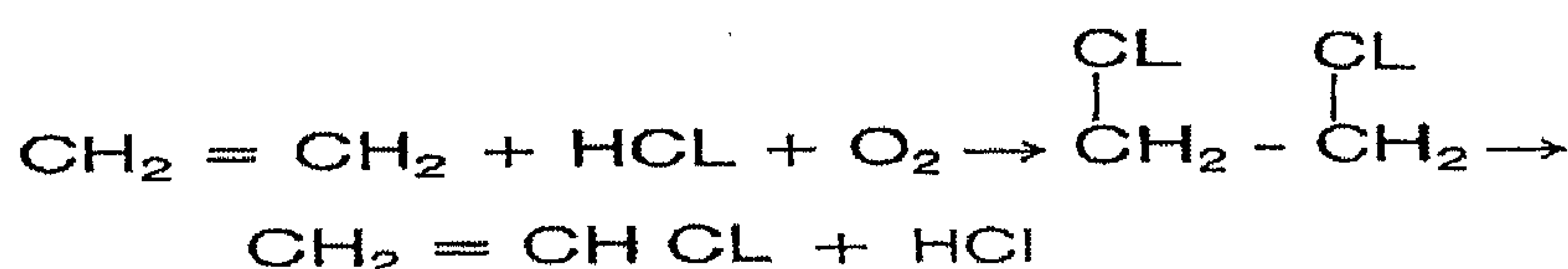


وتقترب خصائص الخيوط الصناعية المصنوعة من البولى فينيل كحول من خصائص الخيوط القطنية فى صفات إمتصاص الرطوبة حيث أنها تمتص حوالى 30 % ويمكن غسلها، كما أن لها ملمس الصوف.

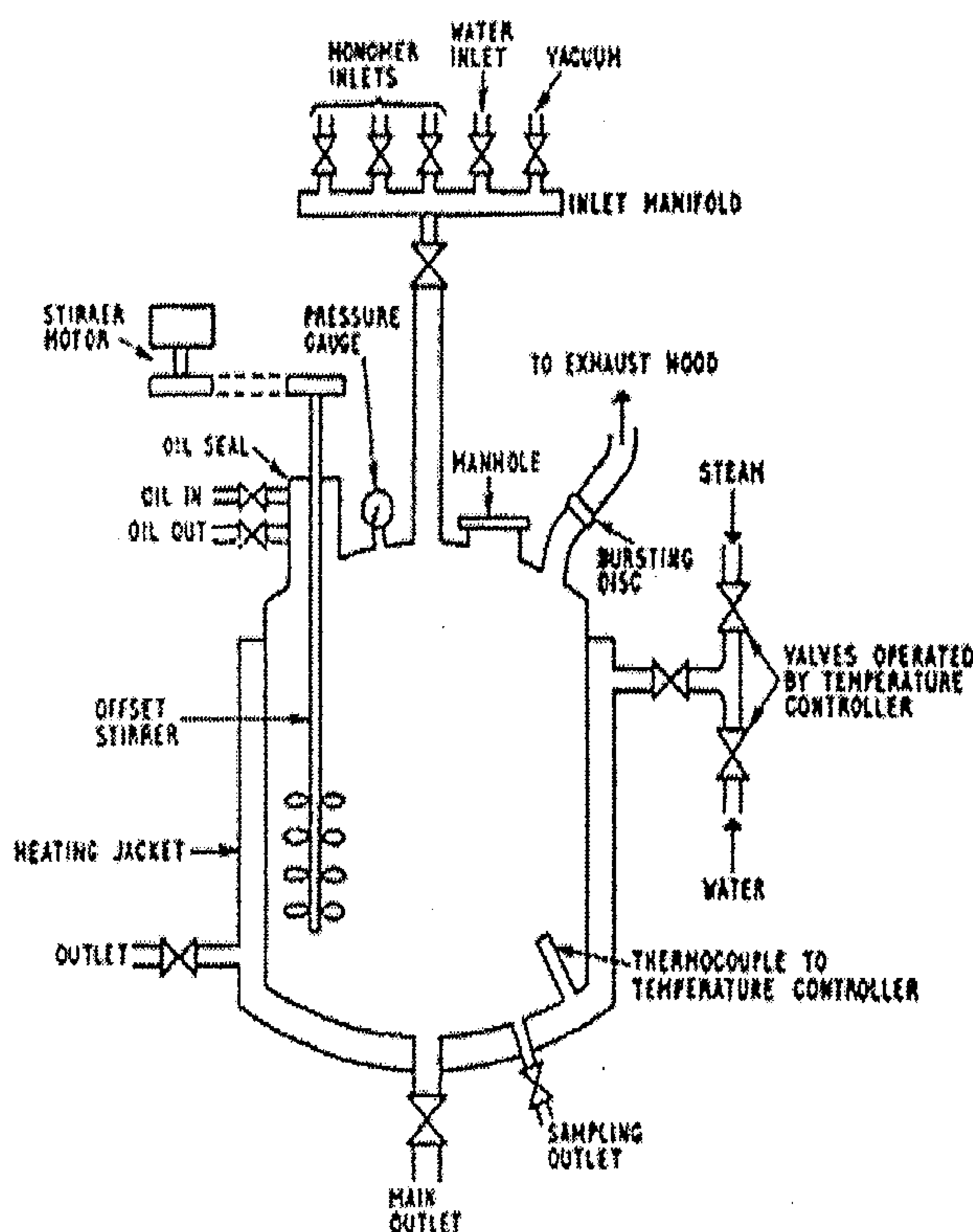
تاسعاً: بلاستيك كلوريد البولى فينيل (PVC: Polyvinyl Chloride)

يعتبر بلاستيك كلوريد البولى فينيل من بوليمرات الفينيل الهامة والتى تنتج من المشتقات البترولية ويأتى إنتاجة بالدرجة الثانية بعد البولى إيثيلين فى العالم.

يحضر من بوليمر كلوريد الفينيل $CH_2=CH-CH$ وهو غاز يحضر من الأيثيلين:



طرق البلمرة: تعتبر طريقة بلمرة المعلق هى الأكثر شيوعاً لبلمرة كلوريد الفينيل والبوليمر المنتج بهذة الطريقة هو الذى يستخدم فى عمليات التشكيل بالصب والبثق والدرفلة. وكذلك ينتج البوليمر بواسطة نظام المستحلب ويستخدم البوليمر الناتج فى تحضير البلاستوسول(البلاستيك السائل) والأورجانوسول، كما يمكن بلمرة كلوريد الفينيل بنظام بلمرة المحلول أو بلمرة المونومير الخالص.



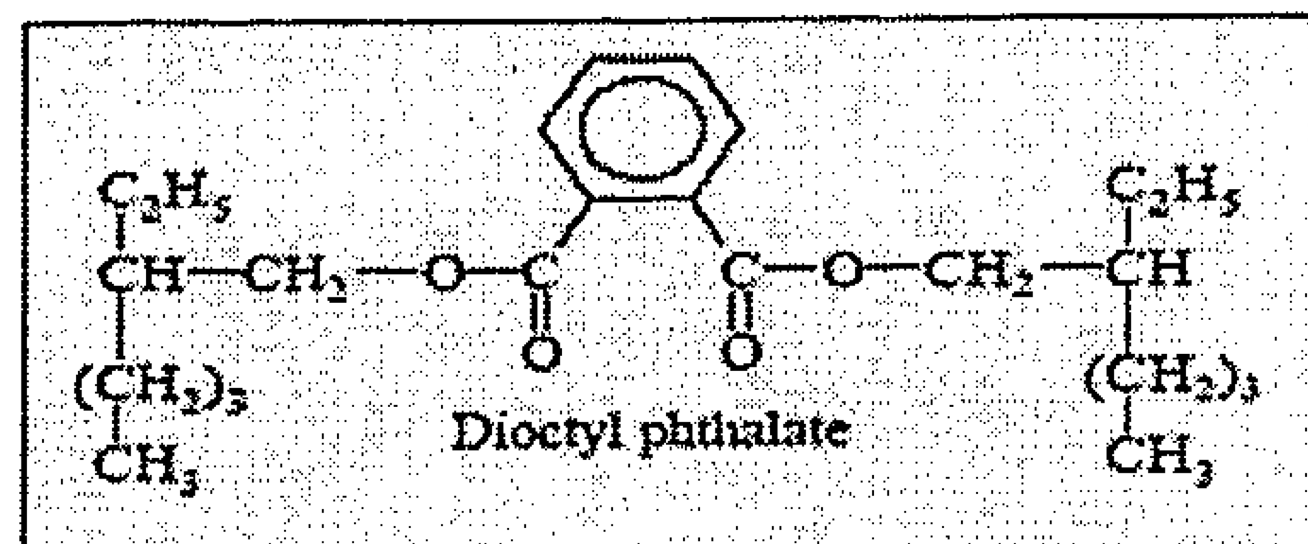
شكل (136) وعاء بلمرة كلوريد الفينيل بطريقة بلمرة المستحلب.

الصفات التركيبية والخواص: البوليمر يكون جزئياً من نوع السنديوتاكتيك ودرجة تبلورة منخفضة جداً نتيجة لوجود تفرعات طويلة على جانبى السلسلة، كما يميل البوليمر لتكوين مركبات متجمعة فى المحلول. والبوليمر غير ثابت عند درجات الحرارة العالية وكذلك عند تعرضة للضوء والحرارة، ولذلك يضاف للبوليمر عند تشكيلة مواد

مثبتة مثل أملاح الرصاص أو أملاح الباريوم أو القصدير أو الكادميوم والأوكسيدات والهيدروكسيدات الخاصة بالأحماض العضوية. وعند إنتاج البولى فينيل بدون خلطة بالمواد الملدنة يكون فى صورة جامدة، وقد يخلط مع البوليمرات الأخرى لزيادة خواصة مثل الأيبوكسى أو بوليمرات ABS PMMA، وقد يضاف إليها مواد مالئة مثل ألياف الصوف الزجاجى. يمكن تشكيل البوليمر المختلط بطريقة أسهل فمثلاً يؤدى خلط المونومير مع 5 – 40 % اسيتات الفينيل إلى زيادة درجة ثبات البوليمر تجاة التحلل. كما يمكن أن تتم البلمرة المختلطة مع كلوريد الفينيلين، والبوليمر المختلط الناتج لة قوة شد أعلى من البوليمر الخالص. ومعظم إنتاج بوليمرPVC يكون فى صورة البوليمر المتلدن(المخلوط) مع المواد الملدنة مثل تراى كريسيل فوسفات أو داى بيوتيل فيثالات أو تراى أوكتيل فوسفات، وتضاف المادة الملدنة إلى البوليمر وتخلط على الساخن. ويمكن خلط المستحلب مع المواد الملدنة لأنتاج البلاستوسول أو خلط البلاستوسول مع مذيب عضوى لأعطاء الأورجانوسول(كما يمكن إضافة مكونات أخرى للبلاستوسول والأورجانوسول تشمل مركبات تثبيت ومواد مالئة ومواد ملونة ومواد منشطة للسطح، ويمكن كذلك إضافة مواد نافخة). ويجب ملاحظة أن البوليمر لايذوب فى المذيب العضوى المضاف(كما فى حالة الأورجانوسول) ولكن تكون لة صفات الأنتشار فية. وعند تسخين هذة التحضيرات فى عملية التشكيل ينصهر البوليمر(وعند تبخير المذيب فى الأورجانوسول) وتعطى الشكل النهائى للمنتج البلاستيكى الذى يجرى صبة.

العملية الإنتاجية المعتمدة على الأسيتيلين: تم تحضير كلوريد الفينيل فى الثلاثينات من القرن الماضى بإضافة كلوريد الهيدروجين إلى الأسيتيلين. ويجرى التفاعل فى الطور البخارى على عامل مساعد يتكون من كلوريد الزئبقيك المثبت على الكربون المنشط فى درجة حرارة 100 – 180م° حيث تتباين درجة الحرارة حسب عمر العامل المساعد، فكلما طال عمر العامل المساعد فقد جزءاً من فعاليتة. وللأحتفاظ بنفس سرعة التفاعل يجب رفع درجات الحرارة، ويعتقد بأن التفاعل يجرى خلال مرحلة وسطية مكوناً مركب فاينيل الزئبقيق ويتكون 1،1 داى كلورو إيثان كناتج عرضى. ولهذة العملية العديد

من الخصائص المرغوبة حيث تتكون من مرحلة واحدة، كما أن ظروف التفاعل معتدلة إذ لاتحتاج إلى حرارة لأن التفاعل طارد للحرارة، كما لاتتضمن العملية أى تبذير فى المواد المتفاعلة بمعنى أن الحصيلة الإنتاجية تصل إلى 100 %كما يعنى ذلك أن جميع المواد الخام الأولية المستعملة فى التفاعل تظهر فى الناتج، ولكن نقطة الضعف فى هذة العملية هو أعتمادها على غاز الأستيلين الغالى الثمن.



بى.فى.سى. ملدن

صناعة كلوريد الفينيل من داى كلوريد الأيثيلين:

إن أول عملية استعملت لصناعة كلوريد الفينيل من الأيثيلين هى عملية داى كلوريد الأيثيلين الذى يعتبر مركباً وسطياً هاماً فى الكثير من الصناعات الأخرى. وخلال عملية داى كلوريد الأيثيلين يتفاعل الكلور مع الأيثيلين مكوناً داى كلوريد الأيثيلين(1،2 -داى كلوروإيثان) الذى يتحلل حرارياً مكوناً كلوريد الفينيل وكلوريد الهيدروجين. ويمكن إجراء عملية الكلورة فى الطور الغازى فى درجة حرارة تتراوح مابين 90 – 130م^5 ويجرى التفاعل المتسلسل فى هذة الظروف بواسطة الجذور الحرة. ويستخدم فى التفاعل الكثير من المواد كعوامل مساعدة مثل كلوريد الكالسيوم، الحديد، أوكسيد الماغنسيوم، ولكن وجود العامل المساعد هنا غير أساسى. وقد تجرى عملية الكلورة فى الطور السائل وعادة فى محلول داى -كلوريد الأيثيلين فى وجود كلوريد الحديديك كعامل مساعد. وتتراوح درجة الحرارة المستعملة مابين 50 – 70م^5 . أما المرحل الثانية من العملية فهى مرحلة التحلل الحرارى لداى كلوريد الأيثيلين عند 500م^5 وضغط جوى قدرة 25 . ويمكن أن تجرى هذة الخطوة فى أنابيب فارغة، أو فى أنابيب مملوءة بالكربون النشط، ويكون التفاعل من النوع المتسلسل. وعلى الرغم من المحاسن الكثيرة لهذة الطريقة كاعتمادها على هيدروكربونات أرخص مما فى العملية المعتمدة على الأسيتيلين، إلا أن المأخذ الرئيسى عليها هو تحويل نصف كمية الكلور

الداخل فى التفاعل إلى كلوريد الهيدروجين ولهذا السبب فهذة الطريقة محدودة الاستعمال. ولقد تم حديثاً التوصل إلى طريقة جديدة للتخلص من الكميات الكبيرة من كلوريد الهيدروجين وهى تسمى بطريقة ديكون والتى تعتمد على تحويل كلوريد الهيدروجين إلى كلور بواسطة التأكسد بالهواء فى وجود كلوريد النحاس كعامل مساعد عند درجة حرارة قدرها 450م[5]. أما عملية الأكسدة الكلورية للأيثيلين فهى تجرى فى درجات حرارية أقل من تلك التى تجرى عندها طريقة ديكون إذ يستعمل فى هذة العملية مزيج من كلوريد النحاسيك وكلوريد البوتاسيوم المستندة على مادة صلبة كعامل مساعد. ويعتقد بأن تحت ظروف التشغيل يكون المزيج الملحى جزئياً فى الطور السائل ممتصاً على المسند الصلب.

ظروف بلمرة كلوريد الفينيل: ينتج بولى كلوريد الفينيل بإتباع ثلاثة تكنولوجيات مختلفة لكل منها سماتها المميزة وملائمة لأنتاج نوع معين من بولى كلوريد الفينيل المناسب لأستخدامات معينة، وأهم هذة التكنولوجيات هى :

البلمرة فى المحلول العالق - بلمرة المستحلب – بلمرة الكتلة.

بلمرة كلوريد الفينيل فى المحلول العالق:

يكون كلوريد الفينيل فى البلمرة العالقة على هيئة قطيرات عالقة فى الوسط المائى وتحتوى هذة القطيرات على مواد بادئة. ويضاف إلى الطبقة المائية مادة عالقة وهذة قد تكون مادة صابونية، أو من المواد المنشطة للسطوح، ويكمن دور هذة المواد فى المحافظة على استقرار قطيرات المونومير ومنع التصاقها مع بعضها.

العوامل المؤثرة على البلمرة فى المحلول العالق:

تختلف بلمرة كلوريد الفينيل فى المحلول العالق عن أنواع البلمرة الأخرى، وذلك لأن كلوريد الفينيل لايذوب فية بولى كلوريد الفينيل الناتج، لذلك ينشأ طوران حيث تبلغ نسبة حجم البوليمر فى الطور المركز حوالى 0،6 وتبلغ النسبة الوزنية للبوليمر والمونومير فى الطور المركز حوالى 70 % و30 % على التوالى، لذلك فعندما تبلغ نسبة تحويل المونومير إلى بوليمر حوالى 70 % لا يبقى أى جزء من المونومير فى حالتة الحرة(الطور المخفف)، وإنما يتم إمتصاص الجزء المتبقى من المونومير من قبل البوليمر، ولهذا السبب

يهبط الضغط الجزيئى للمونومير فى مفاعل البلمرة عند بلوغ نسبة التحويل السابقة. ويتخذ الأنخفاض فى الضغط كأساس لمعرفة نسبة التحويل. فمثلاً يوقف تفاعل البلمرة عندما ينخفض الضغط فى المفاعل إلى حوالى 4، 1 - 8، 4 جو، ولهذا السبب فإن هذة البلمرة تتأثر بالكثير من العوامل ومن أهمها:

درجة حرارة التفاعل - طبيعة البادئات المستخدمة - نسبة الماء إلى المونومير المستخدم ونوعية الماء المستخدم - المواد المثبتة للعالق - سرعة وطبيعة المزج.

وهناك بعض العوامل المتعلقة بتكنولوجية البلمرة مثل سرعة التبريد، والعوامل المنظمة للبلمرة، وعوامل إنهاء البلمرة، وتفريغ نواتج البلمرة، واستخلاص المونومير من آثار المونومير السامة، وإزالة المواد العالقة أو الصابونية، ثم فصل البوليمر من الماء وتجفيفة، ثم الظروف المتعلقة بمرحلة النخلsieving والطحنgrinding. وسوف نشير فى السطور التالية إلى أهم هذة العوامل:

تأثير درجة الحرارة على بلمرة كلوريد الفينيل فى المحاليل العالقة:

تعتبر درجة حرارة البلمرة من العوامل الهامة المحددة لمعدل الوزن الجزيئى للبوليمر الناتج ولزوجتة النسبية، ولهذا السبب يجب السيطرة على درجة حرارة البلمرة لأقل من واحد درجة مئوية لأن تفاعل البلمرة من التفاعلات الطاردة للحرارة. ويرافق بلمرة كلوريد الفينيل عادة حدوث إرتفاع مفاجىء لدرجة حرارة مزيج التفاعل فى المراحل النهائية للبلمرة وذلك بسبب الزيادة المفاجئة لسرعة التفاعل، والتى تعود إلى إنفصال البوليمر عن المونومير نتيجة لعدم ذوبان البوليمر فى المونومير، وهذا يؤدى بدورة إلى إنخفاض سرعة تفاعلات الأنتهاء ويحدث هذا التغير المفاجىء قرب أنتهاء تفاعلات البلمرة فى المحلول العالق. ويمكن تفسير هذا الأرتفاع المفاجىء فى درجة الحرارة إلى أستهلاك المونومير وأمتصاصة من قبل البوليمر فى الطور المركز، وقد يصل إلى حد يجعل كمية المونومير المتبقية غير كافية للتوصيل الحرارى بين دقائق البوليمر والوسط المائى المحيط بها، ولذلك ترتفع درجة الحرارة داخل دقائق البوليمر العالقة، وبذلك تزداد سرعة تفاعلات البلمرة ويتم التعجيل الذاتى لهذة البلمرة. كما يصاحب الأرتفاع المفاجىء لدرجة الحرارة قرب نهاية عملية البلمرة أرتفاع

فى ضغط مراجل البلمرة، وعلية فعند فقد السيطرة على درجة الحرارة يأخذ التفاعل مجرى إنفجارى وتفقد السيطرة على التفاعل. وقد يكون ذلك بسبب وجود خلل فى نظام التبريد، أو عند محاولة انجاز تفاعلات البلمرة فى وقت قصير. وعند حدوث الأرتفاع المفاجىء وخروج التفاعل عن نطاق السيطرة يمكن معالجة هذة الحالة الطارئة بفتح صمامات التنفيس venting valves وبذلك تتحرر كميات كبيرة من المونومير. أما فى حال عدم كفاية الأجراء السابق للسيطرة على التفاعل فيجب فى هذة الحالة إضافة مركبات لأنهاء تفاعلات البلمرة بغرض تجنب حدوث الأنفجار فى المفاعل.

تأثير نوع المواد البادئة على بلمرة كلوريد الفينيل فى المحلول العالق:

لطبيعة وكمية المواد البادئة تأثير كبير على بلمرة كلوريد الفينيل لأن سرعة تفاعلات البلمرة تتأثر بكمية البادىء المستخدم وسرعة تحللة. ويعبر عادة عن فعالية البادئات بدلالة نصف العمر، حيث تزداد فعالية البادىء عادة كلما قصرت فترة نصف العمر. وتتأثر فعالية المواد البادئة بنوعية المواد المستخدمة فى البلمرة. ويستخدم عادة لبلمرة كلوريد الفينيل بادئات معينة قادرة على تكوين الجذور الحرة فى درجات حرارة منخفضة نسبياً بالرغم من أن مثل هذة البادئات تحتاج إلى فترة زمنية طويلة نسبياً للبلمرة لأن إجراء البلمرة فى درجات حرارة مرتفعة يؤدى إلى إنخفاض الوزن الجزيئى للبوليمر الناتج. وقد تم تطوير أنواع من البادئات قادرة على إتمام بلمرة كلوريد الفينيل فى وقت أقصر وفى درجات حرارة منخفضة نسبياً.

تأثير نوعية الماء ونسبتة إلى المونومير على بلمرة كلوريد الفينيل:

لنوعية الماء المستخدم فى بلمرة العوالق تأثير كبير على نظام البلمرة، حيث أن وجود بعض الآيونات فى الماء يؤثر على حجم الدقائق فى المحلول العالق وكذلك على سرعة تفاعل البلمرة، ولهذا السبب يجب استخدام ماء خالى من الآيونات deionised water وهو يسمى عادة ماء التوصيل conductivity water . ومن ناحية أخرى يجب السيطرة على نسبة الماء إلى المونومير والمستخدمة عادة مابين 3، 1 – 2 ويستعمل فى بعض الحالات نسب أعلى من ذلك بغرض الحصول على بوليمر لة مواصفات معينة، وعلى سبيل المثال، عند الرغبة

فى الحصول على دقائق من البوليمر ذات درجة عالية من المسامات high degree of p-rosity. ومن العوامل الأخرى التى تتأثر بنسبة الماء إلى المونومير حجم الدقائق البوليمرية العالقة، وفعالية بعض أنواع العوامل المثبتة للعالق. ولكن من الناحية العملية يصعب السيطرة على تفاعل البلمرة عندما تكون هذه النسبة صغيرة بسبب صعوبة التخلص من الحرارة الهائلة المتولدة من تفاعلات البلمرة.

العوامل المثبتة للعالق:

يعتبر وجود هذه المواد شديد الأهمية فى بلمرة كلوريد الفينيل فى المحلول العالق لأنها تعتبر من العوامل المسيطرة على سرعة البلمرة وعلى الوزن الجزيئى للبوليمر الناتج. وتكون هذه المركبات عادة من صنف المركبات المحبة للماءhydrophilic

ذات السلاسل الطويلة. ومن الأمثلة على المواد المألوفة الاستعمال لهذا الغرض ميثيل سليولوز وإيثيل سليولوز وبولى كحول الفينيلpoly vinyl alcohol وهيدروكسى ميثيل سليولوز والجيلاتين وكوبوليمرات الأستيرين مع حامض الماليكstyren-Maleic acid ولكل مركب من هذه المركبات تأثير معين على طبيعة البوليمر الناتج.

جدول رقم (44) بعض أنواع العوامل المثبتة للعوالق

وتأثيرها على صفات بولى كلوريد الفينيل الناتج.

اسم المركب	تأثيرة على الناتج
بس فينول -أ- داى جلايسيديل إيثير المتكثف مع جلايكول البولى-إيثيلين.	الناتج يمتص بإنتظام عند درجة حرارة الغرفة.
إيثيل هيدروكسى إيثيل سليولوز بوجود بيروكسيد -α-هالولوريل كبادىء 3-halo-layryl peroxide	معدل قطر دقائق البوليمر 1،5 م يمتاز البوليمر بلزوجة عالية جداً.
ميثيل سليولوز أو إيثيل سليولوز أو هيدروكسى ميثيل سليولوز.	بوليمر له شفافية ممتازة.
بولى كحول الفينيل فى وجود بيروكسيد كلوروكابريل كبادىء.	لزوجة عالية، ذات درجة تلين محسنة
كلوروكابريل كبادىء.	مقاوم لفعل المذيبات
كوبوليمرات خلات الفينيل وكحول الأليل مع جلايكول البولى إيثيلين.	دقائق البوليمر مسامية منتظمة الحجم.

على سبيل المثال، عند الرغبة فى تحضير بوليمر مسامى يضاف عادة أنواع من المركبات المنشطة للسطوح. وعند الرغبة فى تحضير بوليمر غير مسامى يستخدم فى هذة الحالة إيثيل سليولوز. ولغرض المحافظة على فعالية هذة المركبات المثبتة للعوالق يجب السيطرة على حامضية المحلول ويستعمل لهذا الغرض عادة محاليل منظمةBuffer بغرض التحكم بحامضية وقاعدية المحلول ،ثم التحكم بحجم دقائق البوليمر الناتجة.

سرعة المزج:

لسرعة المزج تأثير كبير على حجم دقائق البوليمر الناتج، فمن المعروف بأن سرعات المزج العالية جداً أو المنخفضة جداً تؤدى إلى إندماج الدقائق العالقة مع بعضها، ولهذا السبب يجب أختيار السرعات الملائمة لكل نظام ويكون ذلك عن طريق التجربة. كما أن لسرعة المزج تأثير كذلك على السيطرة على درجة حرارة التفاعل، أى أنتقال الحرارة من الدقائق العالقة إلى الطور المائى.

العمليات التشغيلية لأنتاج بولى كلوريد الفينيل:

تتضمن وحدة أنتاج بولى كلوريد الفينيل الوحدات التالية: وحدة الماء الخالى من الآيونات، وحدة البلمرة، وحدة أستخلاص المونومير غير المتفاعل، وحدة التجفيف، وحدة تنظيف المفاعلات، وحدة تلوين البوليمر والمضافات الأخرى.

وحدة الماء الخالى من الآيونات: تجهز وحدة بولى كلوريد الفينيل بالماء الخالى من الآيوناتdeionised water من وحدة خاصة لتنقية المياة وذلك لأن استخدام الماء العادى الذى يحتوى على الأملاح والآيونات يؤدى إلى إنتاج بوليمر لة مواصفات تختلف عن المواصفات القياسية. وتجرى التنقية عادة بإستخدام راتنجات التبادل الآيونى ،ثم ينقل الماء المجهز إلى خزان المزج الأبتدائى ويكون خاضعاً للسيطرة على مواصفاتة النوعية والكمية، من حيث درجة حرارتة والتى يجب أن تكون فى حدود 77 – 78م^{5}، ضغط الماء فى أنبوبة التجهيز، درجة توصيلية الماء ولنقاوة الماء تأثير كبير على مواصفات البوليمر الناتج منها مثلاً تلوين البوليمر، فقد وجد أن وجود آيونات الحديد تؤدى إلى تلوين البوليمر باللون البنى، وقد تؤثر هذة الشوائب على سير تفاعلات البلمرة وذلك بتكوين نواتج عرضية، كما أن وجود

الآيونات فى الماء يؤدى إلى زيادة قابلية التوصيل الكهربى للبوليمر الناتج، وهذا يؤدى بدورة إلى وجود تحديد وقيود على استخدام البوليمر الناتج فى صناعة الكابلات الكهربية. ولقد وجد أن وجود الأملاح فى الماء يقلل من فعالية المادة المثبتة للعالق وبذلك يؤدى إلى ألتصاق الدقائق العالقة مع بعضها، ومن ناحية أخرى فإن وجود الآيونات يؤثر أيضاً على المحلول المنظم Buffer solution.

وحدة البلمرة: تتضمن وحدة البلمرة على عدد من المفاعلات المصنوعة من الصلب عديم الصدأ. تزود هذة المفاعلات بالمواد المختلفة الأساسية للبلمرة ومنها الماء الخالى من الآيونات والتى تضاف إلية المادة العالقة والتى قد تكون صلبة أو سائلة. ومن أكثر المواد العالقة استخداماً ميثيل سليولوز. ويجب أن تتم إضافة المادة إلى الماء الخالى من الآيونات فى خزان خاص يسمى بخزان المزج الأولى ببطء فى درجة حرارة تبلغ 88م5 . وبعد إتمام إضافة العالق يبرد المزيج بإضافة الماء البارد الذى تبلغ درجة حرارتة 10م5 إلى المزيج. وفى هذة المرحلة يكون المزيج رائقاً ويضخ إلى المفاعلات، ويجب أن يكون تركيز المادة العالقة المضافة دقيقاً لأنها من العوامل الهامة التى تحدد حجم دقائق البوليمر، فإن زيادة تركيز المادة العالقة يؤدى إلى تكوين بوليمر ذى دقائق صغيرة والعكس كذلك. إن كبر حجم دقائق البوليمر يعنى زيادة مسامية البوليمر وزيادة قابليتة لأمتصاص الملدنات. ثم تضخ كميات محددة من كلوريد الفينيل النقى إلى المفاعلات. إن زيادة كمية كلوريد الفينيل تعنى زيادة غير أعتيادية فى حجم الدقائق والتى تؤدى إلى زيادة كمية المونومير غير المتفاعلة والتى تحتاج إلى إستخلاص. أما نقص كمية كلوريد الفينيل عن المقدار المحدد فهى تؤدى إلى تكوين دقائق بوليمرية صغيرة الحجم. ثم تفرغ المفاعلات من الهواء (الأوكسجين) الموجودة فى المفاعل عن 400 جزء لكل مليون جزء. وبعد هذة المرحلة يضخ محلول العامل المساعد (البادىء) إلى المفاعل من خلال فتحة خاصة فى المفاعل، وتكون السيطرة على درجة حرارة المفاعلات بواسطة الماء الساخن والبارد، حيث يسخن المفاعل فى البداية إلى درجة الحرارة التى يبدأ عندها البادىء بالتفكك مكوناً الجذور الحرة القادرة على بدء تفاعلات البلمرة. بعد ذلك يبرد مزيج التفاعل وتثبت درجة حرارة المزيج عند درجة حرارة محددة وهى تتراوح عادة مابين 50 – 72م5 وفقاً لنوعية البوليمر الذى يتم إنتاجة. وتكون المفاعلات مزودة بمعدات للتحريك بغية المحافظة

على استقرار المحلول العالق، والتحكم فى حجم الدقائق العالقة. ومن أهم العوامل البادئة المألوفة الأستخدام لبلمرة كلوريد الفينيل فى العوالق مركب آزوبس ايزوبيوتيرونتريل، وداى(20إيثيل -هكسيل) بيروكسى داى كربونات. إن كمية البادىء المضافة يجب أن تكون محددة بدقة لأن زيادة كمية البادىء تؤدى إلى سرعة التفاعل وزيادة كمية الحرارة المنبعثة من التفاعل، وبذلك تصبح السيطرة على التفاعل صعبة، وهذة التغيرات قد تؤدى إلى إرتفاع الضغط فى المفاعل لدرجة الخطورة. ومن المعروف أن بلمرة كلوريد الفينيل تعتبر من التفاعلات الباعثة للحرارة حيث تنبعث حرارة قدرها 1536 كيلوجول لكل كيلوجرام من البوليمر. ويضاف إلى المفاعل أيضاً بعض المواد الكيميائية القادرة على إزالة الآيونات الموجبة وخاصة آيونات الفلزات الثقيلة التى قد تتفاعل مع الجذور الحرة. ومن الأمثلة على المركبات التى تتسم بهذة الفعالية مشتقات داى أمين تترا حامض الخليك وتسمى هذة المركبات ch-lent. ويضاف إلى مزيج التفاعل بعض المواد الكيميائية التى تسلك كمحاليل منظمة Buffer solutionوذلك لقابليتها على إزالة الهيدروجين والمحافظة على ثبات الرقم الهيدروجينى. وتستخدم لهذا الغرض بيكربونات الصوديوم. ويضاف إلى مزيج التفاعل بعض المركبات الكيميائية التى تستخدم لأعاقة تكون الرغوة التى قد تتكون نتيجة لتولد الغازات، وبسبب وجود بعض المواد الصابونية التى تسلك كمواد مثبتة للعوالق، وتظهر الرغوة عادة فى مرحلة استخلاص كلوريد الفينيل غير المتفاعل، كما تظهر هذة الرغوة عند إمرار البخار من أسفل المفاعل لغرض تبخير المونومير. وبعد إضافة جميع المكونات تجرى البلمرة عند درجة الحرارة المرغوبة والتى يتم أختيارها طبقاً لنوعية البوليمر المطلوب إنتاجة لأن درجة حرارة البلمرة هى التى تحدد الوزن الجزيئى للبوليمر. وتستمر البلمرة إلى أن تبلغ نسبة تحويل المونومير إلى البوليمرأكثر من 70 %، وعند هذة الدرجة من التفاعل يخفض الضغط داخل المفاعل وذلك لأنتهاء المونومير الحى وأمتصاص المونومير غير المتفاعل من قبل البوليمر. لذلك يعتبر قياس الضغط داخل المفاعل وسيلة لتتبع سير تفاعلات البلمرة، حيث أن الأنخفاض المفاجىء فى الضغط يدل على نهاية تفاعلات البلمرة، وتبلغ نسبة المونومير غير المتفاعل حوالى 10 – 15 % من مجموع المونومير المشحون إلى المفاعل، لذلك عندما ينخفض الضغط داخل المفاعل تضاف بعض المواد القادرة على إنهاء تفاعلات البلمرة، و تسمى هذة المواد

عوامل إنهاء البلمرة وهناك عدد كبير من هذة المركبات قيد الأستعمال وأكثرها شيوعاً هى 2، 4، 6 – تراى بيوتيل ثلاثى فينول . وتضاف عوامل إنهاء البلمرة إلى المفاعل عند إنخفاض الضغط نتيجة لبلمرة مايقارب 75 – 90 % من المونومير. وهناك بعض العوامل الموقفة للبلمرة تضاف فى الحالات الطارئة كما فى حالة حدوث إرتفاع مفاجىء كبير فى درجة الحرارة وعند عدم إمكانية السيطرة على التفاعل لسبب ما. ومن المواد المستخدمة لهذا الغرض α– ميثيل ستيرين. وبعد هذة المرحلة ينقل مزيج التفاعل إلى وحدة أستخلاص المونومير حيث يزال المونومير غير المتفاعل فى هذة الوحدة ليعاد أستخدامة مرة ثانية. ويتم ذلك بإمرار بخار الماء الساخن إلى المفاعل من الفتحة السفلى للمفاعل على هيئة رذاذ، وفى نفس الوقت يسخن المفاعل بواسطة إمرار الماء الساخن داخل الغلاف الخارجى للمفاعل. وبعد ذلك يفتح الصمام المؤدى إلى أنبوب استخلاص المونومير الذى ينقل الغازات غير المتفاعلة إلى خزان الفصل فى وحدة الأستخلاص. ويجب أن يكون المونومير المستخلص نقياً وخالياً من الشوائب التى قد تؤدىء إلى بلمرتة الذاتية مثل الهواء. ويلاحظ أن المفاعلات المتعددة فى وحدة التصنيع لايتم شحنها فى وقت واحد بل هناك فارق زمنى بين كل مفاعل وأخر يصل إلى 80 دقيقة وذلك بغرض تنظيم مراحل إزالة المونومير ونقل النواتج إلى الخزانات الخاصة بها.

وحدة أستخلاص المونومير: بعد إضافة عوامل إنهاء البلمرة يجرى فصل المونومير غير المتفاعل من مزيج البلمرة والتى تتراوح نسبتة مابين 10 – 15 % . ويتحرر المونومير من مزيج التفاعل إما تحت تأثير الضغط فى المفاعل الذى يساعد على دفع المونومير إلى الأنبوب المؤدى إلى خزان الفصل، أو يجرى فصل المونومير تحت تأثير ضغط بخار الماء الذى يمرر إلى المفاعل من فتحة خاصة فى أسفلة. ينقل قسم من بخار الماء إلى خزان الفصل إضافة إلى المونومير والذى بدورة يتكثف إلى ماء سائل فى حين أن المونومير يبقى على هيئة غاز، وثمة نقطة جديرة بالأهتمام وهى تجنب صعود مكونات مزيج البوليمر الأخرى عدا المونومير وبخار الماء إلى خزان الفصل، لأن تراكم بعض الشوائب الصلبة فى خزان الفصل وأنتقالها منة إلى باقى أجهزة الوحدة من مكثفات ومكابس قد يؤدى إلى إنسداد الأنابيب وتلف الأجهزة. ثم ينقل المونومير الموجود فى شكل غاز فى خزان الفصل إلى خزان تجميع المونومير و هو عبارة عن خزان مغلق لة غلاف خارجى مجوف يجرى فى داخلة ماء للتبريد. وعادة مايكون هذا

الخزان تحت ضغط يكفى لخزن كلوريد الفينيل فى حالتة السائلة. أما بخار الماء الموجود مع المونومير فبعد تكثفة يتجمع فى خزان التجميع كطبقة منفصلة. وينقل الماء السائل إلى خزان فصل ثالث بغرض تخليصة كلياً من كلوريد الفينيل الذى يذوب فية بنسبة قليلة إذ تبلغ نسبة المونومير فية حوالى 200 - 900 جزء فى المليون، أما الماء الخارج من وحدة الفصل فلا تتجاوز نسبة المونومير فية 10 أجزاء فى المليون، لذلك يمكن تصريف هذا الماء بهذة النسبة القليلة إلى المجارى بدون أى خوف من حدوث التلوث.

وحدة الفصل والتجفيف: بعد استخلاص المونومير غير المتفاعل من البوليمر ينقل مزيج البلمرة إلى خزانات خاصة ويبقى فى هذة الخزانات فترة معينة من الزمن، وخلال هذ الفترة يمرر مزيج من الهواء الساخن وبخار الماء خلال محتويات الخزان هذة بغرض إتمام إزالة ماتبقى من كلوريد الفينيل السام. وبعد مكوث المزيج فى خزانات المزج للفترة الزمنية المحددة ينقل هذا المزيج وبصورة مستمرة إلى أجهزة الطرد المركزى وذلك لفصل المواد الصلبة عن السائلة، ثم تنقل المواد الصلبة الرطبة من جهاز الطرد المركزى إلى أجهزة التجفيف حيث تبلغ درجة الحرارة القصوى فى أجهزة التجفيف حوالى 70م^5 . وتعتبر عملية السيطرة على درجة حرارة الناتج فى المجفف هامة جداً فإذا كانت درجة الحرارة أعلى من هذة القيمة فإن ذلك يؤدى إلى إلتصاق البوليمر بجدران المجفف، كما تؤثر على خواص البوليمر وخاصة لونة وثباتة الحرارى. وعندما تكون درجة الحرارة أقل من 60م^5 يكون التجفيف فى هذة الحالة غير كامل. ثم ينقل البوليمر الجاف وتبلغ نسبة الرطوبة فية 3،0 % وزناً بواسطة نظام هوائى خاص إلى خزانات الفحص وإلى محطات التعبئة والتخزين.

وحدة تنظيف المفاعلات: عند استخدام المفاعلات لعدة مرات تتخلف طبقة من البوليمر وتحيط بجدران المفاعل. وتعتبرعملية إزالة هذة الطبقات المتراكمة ضرورية جداً لأنها تؤثر على كفاءة تبريد مزيج التفاعل لأنها تعمل كعازل بين مزيج البلمرة وغلاف المفاعل الذى يحتوى على الماء الذى يقوم بعملية التبريد. ويستدل على ذلك من غرفة السيطرة وذلك بقياس درجة حرارة ماء التبريد، فإذا كانت أقل من الدرجة المحددة لها فيدل ذلك على وجود طبقة من البوليمر تحيط بجدران المفاعل، وفى هذة الحالة تكون عملية تنظيف المفاعل ضرورة لابد منها. وتوجد عدة طرق لتنظيف مفاعلات البلمرة من آثار البوليمر الملتصقة بجدران

المفاعل، أو على فتحات صمامات الأمان وفتحات الرذاذ أو الفتحات الأخرى. فقد تستعمل مذيبات عضوية مثل داى كلوريد الأيثيلين، أو قد تستعمل بعض المواد الكيميائية التى تمنع إلتصاق البوليمر المتبقى على جدران المفاعل، وفى هذة الحالة يكتفى بضخ الماء لأزالة آثار البوليمر. وفى بعض الأحيان يطلى المفاعل من الداخل بمواد كيميائية تمنع إلتصاق البوليمر على جدران المفاعل. ويمكن أن يملأ المفاعل بالمذيب ويسخن المفاعل إلى درجة حرارة 82م5 مع التحريك. وبعد الفترة المحددة لتنظيف المفاعل يبرد المذيب إلى أن تبلغ درجة حرارتة 50م5 وبعد ذلك تفرغ محتويات المفاعل وينقل المذيب إلى الوحدة الخاصة بإستخلاص وتنقية المذيب حتى يعاد استعمالة لعدة مرات، وبعد ذلك ينظف المفاعل بواسطة الماء الخالى من الآيونات، أما المذيب الملوث فتجرى تنقيتة وذلك بإمرار بخار الماء الساخن داخل وعاء الفصل الذى يحتوى على المذيب. وتبلغ درجة حرارة المزيج حوالى 85م5. وتحت هذة الظروف يتبخر المذيب وبخار الماء، حيث تمرر خلال مكثفات فيتكثف المزيج البخارى وينفصلان إلى طبقتين غير ممتزجتين طبقة المذيب إلى الأسفل والماء إلى الأعلى، حيث تفصل الطبقة السفلى ويعاد المذيب إلى خزان المذيب النقى لكى يعاد أستعمالة، وعند تنقية أو أستخلاص المذيب لابد من تعيين الدالة الحامضية لمزيج الأستخلاص وذلك خوفاً من تفكك المذيب وتكوين حامض الهيدروكلوريد الذى يؤدى إلى حدوث مشاكل التآكل، ولغرض المحافظة على الرقم الهيدروجينىPH بين 9 – 11 تضاف كمية من الصودا الكاوية.

وحدة المضافات: يضاف إلى مسحوق بولى كلوريد الفينيل عدد من مواد الأضافة المختلفة لتكسب البوليمر خصائص معينة مثل إضافة المواد الملدنة Plasticizers والمواد الملونة، والمثبتات الحرارية، والمثبتات الضوئية، ومواد مضادة للفطريات، والمواد المانعة للهب، والمواد المبددة للشحنات الكهربية الأستاتيكية(المستقرة) ومواد مضادة للأكسدة وغيرها من المضافات الضرورية للبوليمر. وتجرى عملية تركيب البوليمر compounding أى إضافة المكونات المختلفة إلى البوليمر فى أجهزة مزج وخلط ذات سرعة مزج عالية. وتحدد كمية المواد المضافة ونوعيتها حسب مواصفات البوليمر المطلوبة واستخداماتة المتوقعة. وبعد عملية المزج يجرى صهر البوليمر وبثقة إلى حبيبات جاهزة للتصنيع. وفيما يلى أهم المضافات:

أ- المواد الملدنة(الملينات) Plasticizers: عبارة عن مركبات ذات درجة غليان عالية نسبياً تكسب البوليمر خواص الليونة، وذلك لأنها تقوم بتقليل قوى التجاذب بين السلاسل البوليمرية وتخفض درجة انتقالة الزجاجى ودرجة انصهارة. وتؤدى الملدنات بشكل عام إلى زيادة المرونة والأستطالة وتقلل من درجة الحرارة اللازمة للتصنيع، كما تقلل من لزوجة مصهور البوليمر. ويوجد أنواع مختلفة من هذة المركبات يتم استعمالها بنجاح فى الوقت الحاضر.

ب- المثبتات(stabilisers): تضاف إلى بولى كلوريد الفينيل أنواع مختلفة من المثبتات منها المثبتات الضوئية التى تزيد من ثبات البوليمر عند تعرضة إلى موجات الأشعة الفوق بنفسجية، كما تساعد أيضاً على ثبات لون البوليمر عند تعرضة للحرارة، كما يوجد مثبات حرارية تساعد على ثبات البوليمر عند تعرضة للحرارة العالية وتمنع تحللة لأن بوليمر بولى كلوريد الفينيل شديد التأثر بالحرارة ويتفكك محرراً غاز كلوريد الهيدروجين عند تعرضة إلى درجات حرارة أعلى من 150م[5]

ونتيجة لهذا التفكك يتغير لون البوليمر حسب الترتيب التالى:أصفر- برتقالى- بنى - أسود. ويؤدى حدوث هذا التحلل إلى إنحطاط فى الخواص الميكانيكية للبوليمر ويصبح هشاً. ويوجد عدد كبير من المركبات التى يتم استعمالها كمواد مثبتة لبولى كلوريد الفينيل ويمكن تقسيمها إلى خمسة مجموعات رئيسية وهى:أملاح الرصاص وصوابينها- أملاح الفلزات القلوية والترابية وصوابينها - أملاح الخارصين والكادميوم وصوابينها - مركبات القصدير- مركبات الأيبوكسى. وتتفاعل كافة مثبتات بولى كلوريد الفينيل مع كلوريد الهيدروجين وهذا هو العامل الوحيد الذى تتشابة فية أنواع مختلفة من المركبات المثبتة. وتوجد بعض الدلائل التى تؤكد على دور كلوريد الهيدروجين كعامل مساعد ذاتى. وبشكل عام إن إبطال تأثير كلوريد الفينيل هو أحد العوامل الهامة فى فعالية العامل المثبت. ويعتقد بعض العلماء أن فعل المثبتات يتركز فى تفاعل الروابط المزدوجة المتبادلة وبالتالى تشتت الروابط المزدوجة المتبادلة المسببة لتلون البوليمر عند الأنحلال. ويمكن عن طريق أختيار المادة المثبت يمكن تثبيت بولى كلوريد الفينيل ضد الأنحلال الذى يحدث أثناء تصنيع البوليمر. وهناك تباين كبير فى فعالية

المواد المثبتة لهذا البوليمر تجاة الحرارة والضوء لذا فإن كربونات الرصاص القاعدية مثلاً تعطى ثباتاً جيداً تجاة الحرارة وثباتاً ضعيفاً تجاة الضوء، بينما كلورات الكادميوم تعطى ثباتاً أكبر تجاة الضوء وثباتاً أضعف تجاة الحرارة، ولذلك فتأثير مزيج من هذة المواد المثبتة يكون أعظم وأكثر فعالية، وبالتالى فغالباً مايستعمل مزيج من المواد المثبتة ليكون أعظم وأكثر فعالية. أما الجرعة المستخدمة فتتباين أيضاً إذ تتراوح مابين عشرة أجزاء لكل مائة جزء من البوليمر عند استعمال مركبات الرصاص، وحوالى 2.5 - 5 جزء لكل جزء من البوليمر من مركبات القصدير الغالية الثمن والشديدة الفعالية.

مواد الإضافة الأخرى: تضاف بعض أنواع المذيبات ومواد التشحيم إلى البوليمر لأنها تسهل عملية تصنيع البوليمر وإنسياب مصهورة بين الأجزاء المتحركة، ويستخدم لهذا الغرض بعض أنواع المواد الشمعية، كما يضاف إلى البوليمر أيضاً بعض المواد المضادة للفطريات التى تمنع تأثير البكتيريا والفطريات على المواد المزيتة والمثبتات الأخرى. ويضاف إلى البوليمر بعض المواد المانعة للهب وهى عبارة عن مواد تمنع أحتراق البوليمر بلهب، أى أن البوليمر ينطفىء إذا أزيل مصدر اللهب عنة. ومن المضافات الأخرى المواد المبددة للشحنات الكهربية المستقرة. وسبب أهمية هذة المواد هو أن بولى كلوريد الفينيل ردىء التوصيل للكهربائية، لذلك فإن تكون الشحنات المستقرة على سطح المنتجات المصنوعة منة ستؤدى إلى تجمع الأتربة عليها وأتساخها. كما يضاف إلى البوليمر بعض المواد اللماعة وهذة تكسب المنتجات المصنوعة من البوليمر خواص لماعة وذلك بتحويل الأشعة فوق البنفسجية إلى ضوء أزرق فاتح. ويضاف إلى بولى كلوريد الفينيل الخاص ببعض الأستخدامات بعض المواد المالئة وهى تضيف إلى البوليمر بعض السمات والخصائص، ومن أكثر المواد المالئة المستخدمة لهذا الغرض إسود الكربون الذى يعمل كمادة مالئة وكمثبت للبوليمر من الأشعة الفوق بنفسجية، كما يزيد من مقاومة البوليمر للحرارة العالية.

بلمرة الكتلة لكلوريد الفينيل: توجد مشكلة أساسية فى بلمرة الكتلة وهى زيادة لزوجة المحلول نتيجة لذوبان البوليمر فى المونومير مما يؤدى لصعوبة تبريد مزيج التفاعل، ولكن لايعتبر ذلك مشكلة فى حد ذاتة فى حالة بولى كلوريد الفينيل، وذلك لأن البوليمر غير ذائب فى المونومير ولذا يترسب البوليمر حال تكونة. إن المشكلة التى تواجة هذة العملية من الناحية

التقنية هى أن المونومير يمتص من قبل البوليمر بنسبة عالية فعندما يتحول 20 % من المونومير إلى البوليمر لايبقى هناك وسط سائل إذ أن مزيج التفاعل يتحول إلى شكل مسحوق. ولقد تم تطوير طريقة الصناعة بحيث يجرى التفاعل أولاً فى مفاعل أعتيادى إلى أن يتحول حوالى 7 % من المونومير إلى بوليمر ثم يتم التفاعل فى مفاعل الضغطAutocave الذى يتم فية التحريك بواسطة صفائح خاصة فى المفاعل. وتجرى هذة العملية كذلك بنظام الوجبات(النظام المتقطع Batches). وتمتاز هذة الطريقة بشفافية البوليمر، بالأضافة إلى التخلص من التلوث الناجم عن بقايا المادة العالقة.

الأستخدامات الصناعية لبلاستيك كلوريد البولى فينيل PVC: لقد دخل بولى كلوريد الفينيل مجالات الحياة المختلفة حيث استخدم خلال فترة الحرب العالمية الثانية كبديل للمطاط. كما دخل كمادة هامة فى الصناعات الأنشائية وفى التغليف وصناعة المعاطف الطرية، وكمادة عازلة للأسلاك الكهربائية والكابلات، وكأغطية للأرضيات وفى صناعة السيارات، كما يستخدم بشكل واسع النطاق فى صناعة الأنابيب الصلدة وفى صناعة إطارات النوافد والأبواب، كما أصبح ينافس المطاط فى العديد من الأستخدامات المطاطية لما لة من صفات ممتازة من ناحية العزل الكهربى العالى ومقاومتة الشديدة للقشط وأمتصاصة المنخفض للرطوبة ومرونتة الجيدة ضمن مدى واسع من درجات الحرارة، ولذا يستعمل بكثرة فى أغراض العزل الكهربى إلى 600 فولت ولدرجات حرارة تبلغ أكثر من 100م°، كما يستخدم فى صناعة الأرضيات الرقيقة والمرنة لتغطية أرضيات المستشفيات وقاعات المسارح لكون هذة المادة هادئة ومريحة تحت الأقدام، كما يمتاز البوليمر بمقاومتة للماء والقلويات والأحماض والكحولات والزيوت والمركبات الهيدروكربونية الأليفاتية، كمت يستخدم كذلك فى صناعة الرقائق، وفى صناعة العبوات اللازمة لتعبئة المواد الغذائية. و يتم تشكيل كلوريد البولى فينيل بالدرفلةCalendering لصناعة الجلد الصناعى وإنتاج أرضيات الفينيل، أو فى صورة فيلم أو مسطحات، وتكون هذة البوليمرات ملدنة بنسبة 20 – 30 % بمركب داى أوكتيل فيثالات مثل ستائر الحمامات وغيرها. كما يستخدم فى عمليات التشكيل بالبثق لتغليف الأسلاك والكابلات الكهربائية وتحتوى الخلطة المناسبة على البوليمر+ 30 % مادة ملدنة + 5 % مادة مثبتة + آثار من مواد ملونة ومواد مالئة. وهذة المواد التى تنتج غير قابلة

للأحتراق إذا أضفنا مركبات الفوسفات كمواد ملونة. وتبثق خلطة البوليمر مباشرة حول الأسلاك والكابلات عند درجة حرارة 180م5 . كما يستخدم بوليمر PVC بنسبة كبيرة فى تبطين الأقمشة لأنتاج المشمعات، كما يستخدم فى عمليات إنتاج الأرضيات الفينيل وتحضر من فرش البلاستوسول على قواعد ورقية. ويستخدم كذلك فى الصناعات الأنشائية لصناعة أنابيب مقواة لنقل الغازات المضغوطة ولأستخدامات الضغط المخلخل، وصناعة أنابيب PVC المرنة المستخدمة لرش الحدائق، وفى عمل صفائح لأغراض العزل وعمل القواطع. كما يستخدم فى صناعة لعب الأطفال والألياف وشباك صيد الاسماك ،والرغوة الأسفنجية الصلدة والمرنة، وصناعة الجلد الصناعى لأحذية وكعوب الأحذية، وصناعة أقمشة للترشيح فى العمليات الصناعية.

عاشراً: بلاستيك البولى تترافلوروإيثيلين (التفلون) (Polytetrafluoro Ethylene)

يحضر المونومير من غاز تترافلوروإيثيلين(CF2=CF2) وهو غاز غير سام يغلى عند درجة حرارة – 76م5 ويمكن إنتاجة من التحلل الحرارى لمركب الكلوروداى فلوروميثان. كما يمكن بلمرة المونومير بواسطة الجذور الحرة عند درجات الحرارة العالية، كما يمكن استخدام المواد المؤكسدة المختزلة مع فوق أوكسيد الهيدروجين(نظام الأكسدة والأختزال).

الصفات التركيبية: لة درجة تبلور عالية جداً والتفرعات غير موجودة على جانبى السلسلة من جزىء البوليمر، كما أن لة تركيب منتظم وهو بوليمر خطى التركيب تصل درجة التبلور فية من93 – 98 %. ودرجة أنصهارة عالية جداً تصل إلى 237م5 وتصل كثافتة إلى 3، 2جم/سم3 ولزوجة البوليمر عالية كما أنة لايسيل بسهولة. ويتحلل بالحرارة العالية ويتكسر إلى صورة المونومير، ولة درجة عالية لمقاومة الكيماويات والمذيبات العضوية إلا أن الفلزات القلوية المنصهرة أو الذائبة فى سائل النشادر هى التى تؤثر فية. والبوليمر لايتأثر بالماء الساخن وبخارة ولو تعرض لة لمدة شهر، كما أن البوليمر لة ملمس شمعى ولة صفات عزل كهربى كبيرة.

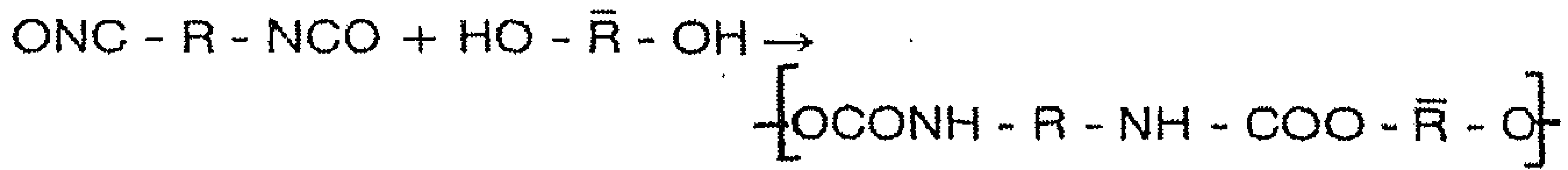
عمليات الشكيل فى الصناعة: نظراً لأن بوليمر البولى تترافلورو إيثيلين لايذوب فى أى مذيب عضوى ولايسيل عند انصهارة بسهولة لذا فإن لة طريقة خاصة للتشكيل ولاتناسبة الطرق العادية للشكيل المستخدمة مع مواد البلاستيك الأخرى، وتعتمد هذة الطريقة على

الضغط على البوليمروهو فى صورة حبيبات أو مسحوق بضغط قدرة 907كجم/البوصة المربعة عند درجة حرارة الغرفة لتكوين الشكل النهائى المطلوب بصورة دائمة. وكذلك يمكن التشكيل بالضغط فى الدرافيل ويمر بعدها على فرن لتسخينة لدرجة حرارة عالية ليثبت شكلة فى صورة الألواح المطلوبة.

أستخدامات بلاستيك بولى تترافلوروإيثيلين (التفلون): يستخدم عندما تتطلب الحاجة إلى بلاستيك قوى متين جامد يتحمل درجات الحرارة العالية ويتوفر فية صفات العزل الكهربى الممتازة، ويستخدم لتغطية الأسلاك والكابلات الكهربائية والدينامو والمحولات والملفات. كما يستخدم فى صناعة الأوعية التى تستخدم لتعبئة الكيماويات مثل المضخات وحشو الصمامات وتغطية الرولمان بلى الذى لايحتاج إلى تشحيم. كما يستخدم فى تبطين الصوانى وأدوات المطبخ التى لايلتصق بها الطعام. ويستخدم فى صورة ألياف صناعية لأنتاج الأحزمة والمرشحات الخاصة بالمضخات.

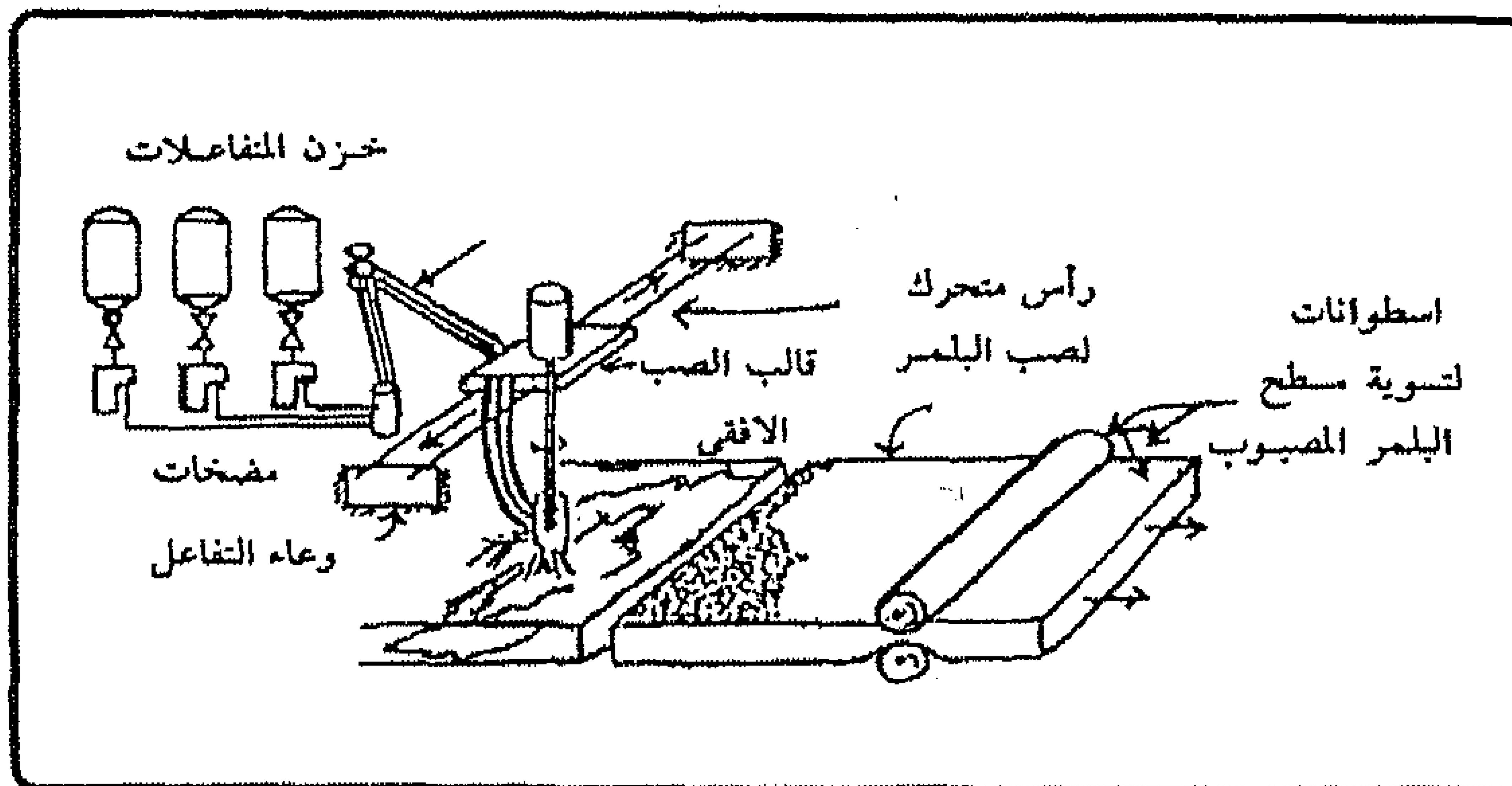
أحد عشر:بلاستيك البولى يوريثان

ينتج هذا البوليمر من بلمرة مركب ثنائى أيزوسياناتdiisocyanate مع مركب إيثيلين جليكولethylene glycole



$$ONC-R-NCO + HO-\bar{R}-OH \rightarrow -\![OCONH-R-NH-COO-\bar{R}-O]\!-$$

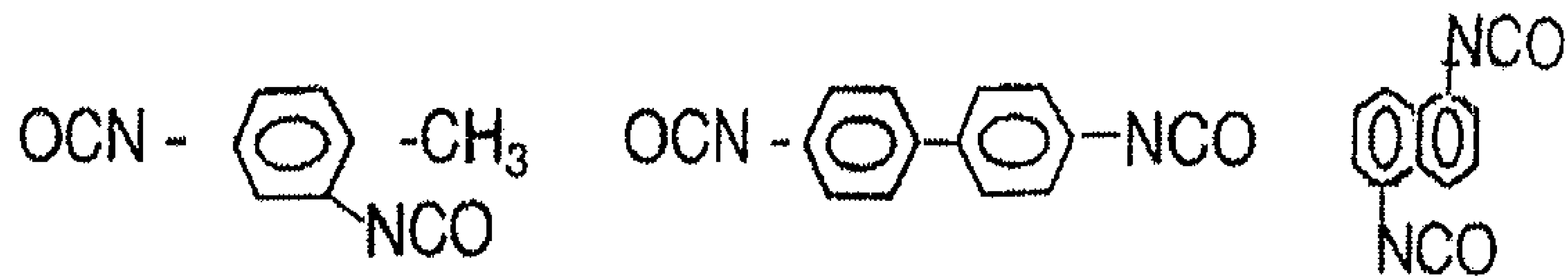
ويستخدم البوليمر صناعياً فى خمسة استخدامات: مواد رغوية(الأسفنج الصناعى)/ الألياف الصناعية(الخيوط)/ مادة مطاطية/ مواد تغطية/جلد صناعى.



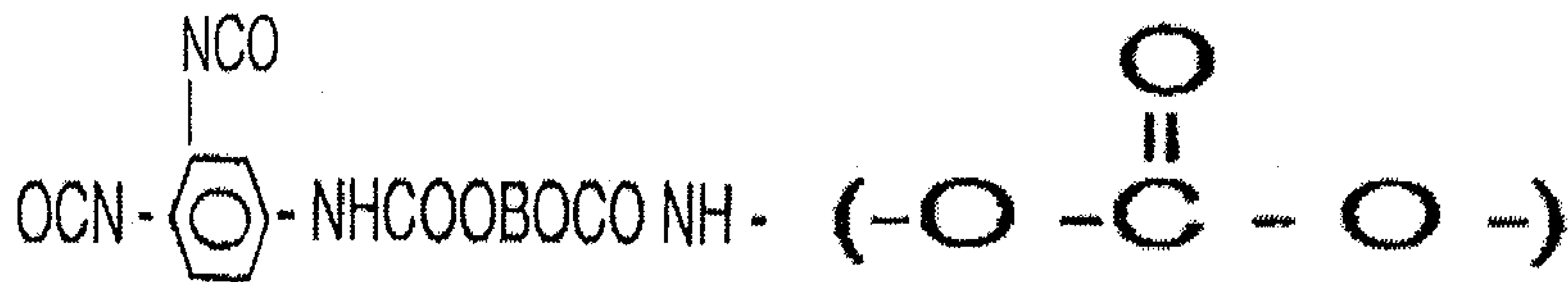
شكل رقم (137) مخطط يوضح العملية المستمرة لأنتاج البولى يوريثان الرغوى.

1 – الأستخدام كمواد رغوية ومواد مطاطية: قد تكون هذة المواد إما فى صورة رخوة أو صورة جامدة ويتم التحضير كالأتى: أ– تحضر مادة متوسطة من بوليمر منخفض الوزن الجزيئى من 1000 – 2000 وتكون لة مجموعات هيدروكسيلية على طرفى سلسلة البوليمر. ويمكن أن يكون هذا البوليمر عبارة عن بوليمر بولى استر يتكون من تفاعل مونومير إيثيلين جليكول مع حامض الأديبيك، أو يمكن أن يكون بولى إيثير أو خليط من البولى أستر والبولى أميد.

ب– هذا البوليمر المتوسط (يرمزلة بالرمزB) يترك ليتفاعل مع مونومير داى ايزوسيانات لتعطى بوليمر فى مرحلة أولية Prepolymer ويكون مونومير الداى ايزوسيانات المستخدم إما (4.2 طوليو داى أيزوسيانات) أو(4.4 بنزيدين داى أيزوسيانات)أو(5.1 نافثالين داى أيزوسيانات) وهى على الترتيب من الشمال لليمين:



وبإستخدام مونومير2،4 طوليوداى ايزوسيانات يمكن تمثيل البوليمر الناتج من تفاعل البوليمر المتوسط(B) كما يلى:



ج– يسوى البوليمر الناتج فى المرحلة الأولية من خلال عملية فلكنة خلال مجموعات الأيزوسيانات بتفاعلها مع جليكول أو داى أمين أو حامض ثنائى أو كحول أمينى. وإذا استخدم الماء فإن غاز ثانى أوكسيد الكربون ينتج من تفاعل الماء مع مجموعة– (NCO) خلال عمليات تكوين الروابط العرضية ويتسبب هذا الغاز فى نفخ البوليمر وإنتاج المادة الرغوية. $R{-}NCO + H_2O \longrightarrow R{-}NH_2 + CO_2$

ويمكن إستخدام مذيب عضوى وتبخيرة فى البوليمر لأنتاج الرغوة بدلاً من ثانى أوكسيد الكربون. ويتميز البولى يوريثان الصناعى بدرجة عالية من المطاطية، ودرجة عالية من مقاومة الزيوت والشحوم والمذيبات العضوية. ويستخدم فى صناعة النعال وكعوب الأحذية وكذلك فى صناعة الأحذية الحديثة، وفى كل أغراض التنجيد وكبديل للأسفنج الصناعى.

2 - الألياف الصناعية Synthetic Fibers: ينتج البوليمر فى صورة خيوط لأنتاج خيوط مطاطة تستخدم فى نسيج ملابس الأستحمام وغيرها. وقد حلت محل خيوط المطاط العادى وتعرف بإسم خيوط سباندكسSpandex

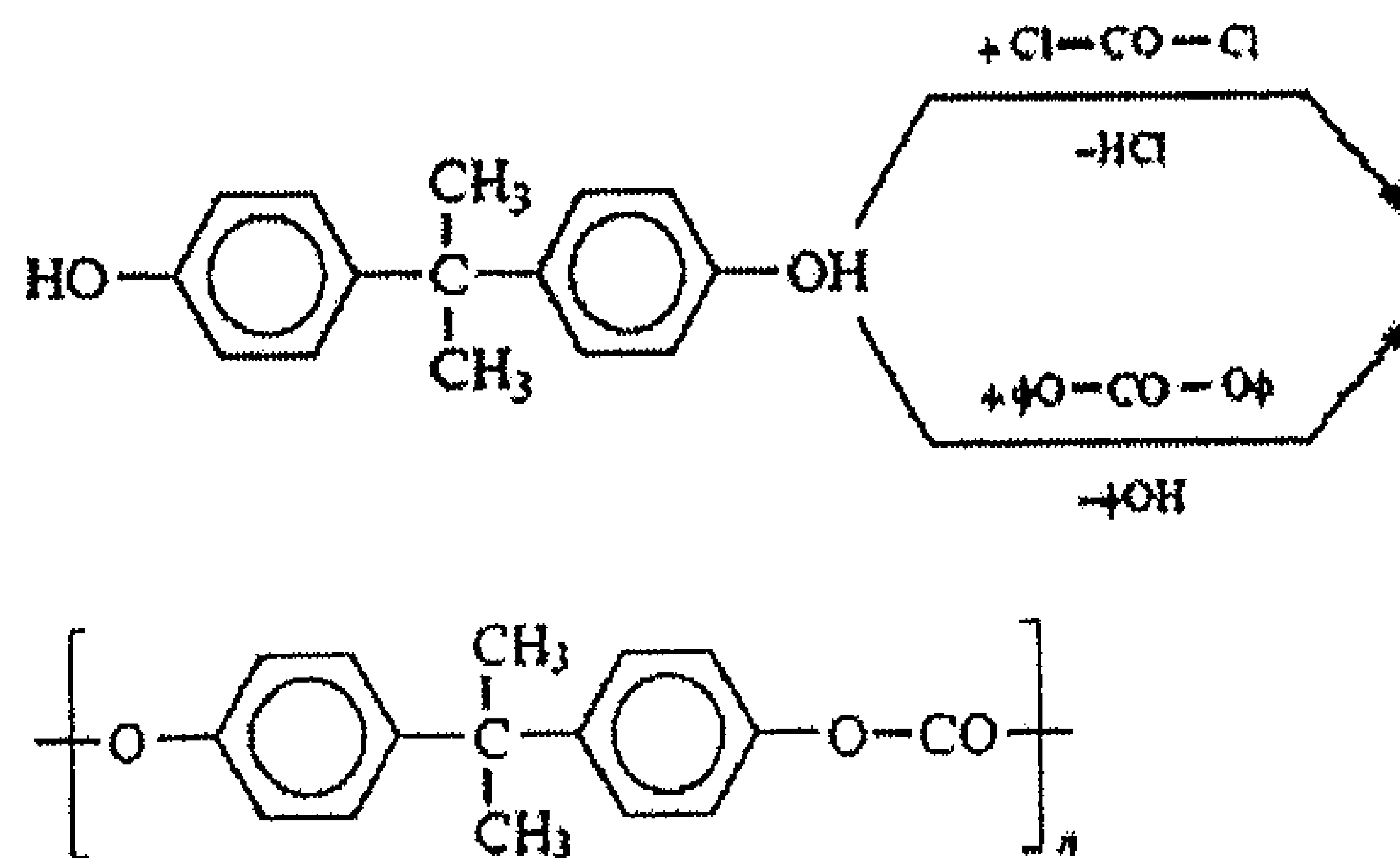
3 - مركبات التغطية :تستخدم مواد التغطية فى تغطية أرضيات الملاعب والمراقص لمقاومة البولى يوريثان العالية للأحتكاك. كما يستخدم فى تغطية قضبان المغناطيس التى تستخدم فى التقليب الكيميائى كما يدخل فى الأستخدامات البحرية والملاحة لشدة مقاومتة للعوامل الجوية.

4 - الجلد الصناعى: يستخدم البولى يوريثان فى صورة تركيبية تتكون من طبقتين وتعطى شكل الجلد الطبيعى ويستخدم فى صناعة الأحذية الغالية الثمن العالية الجودة. ويتكون هذا الجلد الصناعى من طبقة أساسية وسطى تغطى من جهتها بشبكة غير منسوجة من ألياف التفلون، ثم يغلف الجلد المحضر بالبولى يوريثان المسامى. ويخرم الجلد بالأبر الدقيقة لأيجاد منافذ للتهوية ثم تغلف بعد ذلك بطبقة ثانية من البولى يوريثان المسامى مخلوطاً معة نسبة بسيطة من كلوريد البولى فينيل. وفى بعض الأحيان تضاف طبقة من نسيج بين طبقة التغطية النهائية والطبقة الأساسية.

أثنا عشر:بلاستيك البولى كربونات

يتميز هذا البوليمر بوجود المجموعة التركيبية المتكررة التالية:

وأهم أنواعة يحضر من تفاعل الفوسجينphosgene Cl–C=O–Cl مع مركب بس فينول bis phenol) و (4.4 - داى هيدروكسى داى فينيل 2و-2 بروبان).

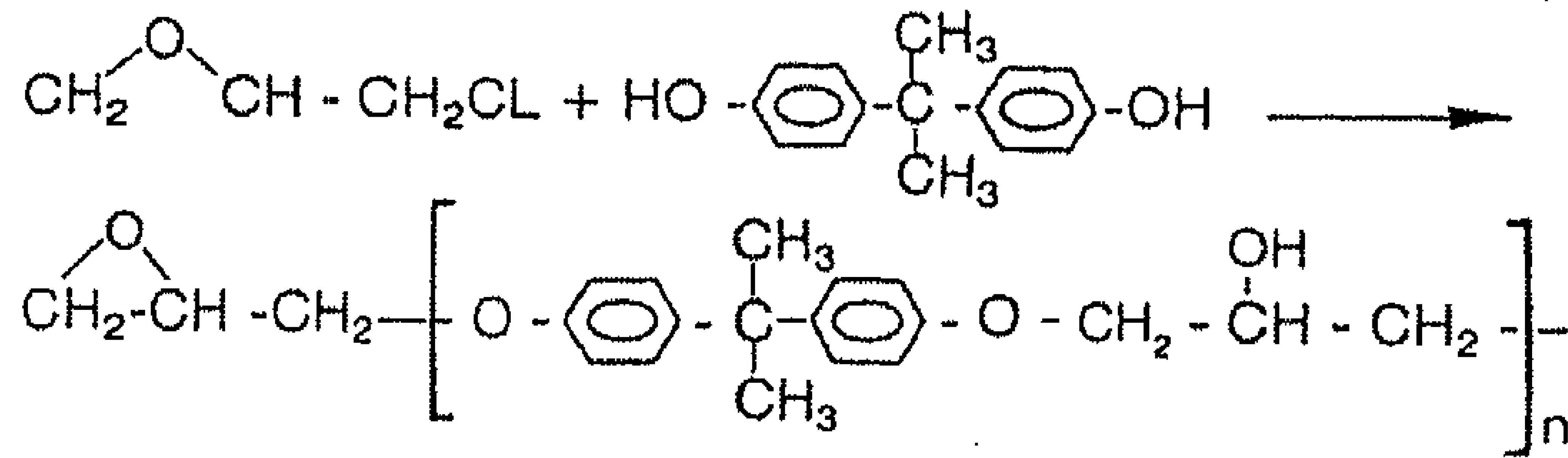


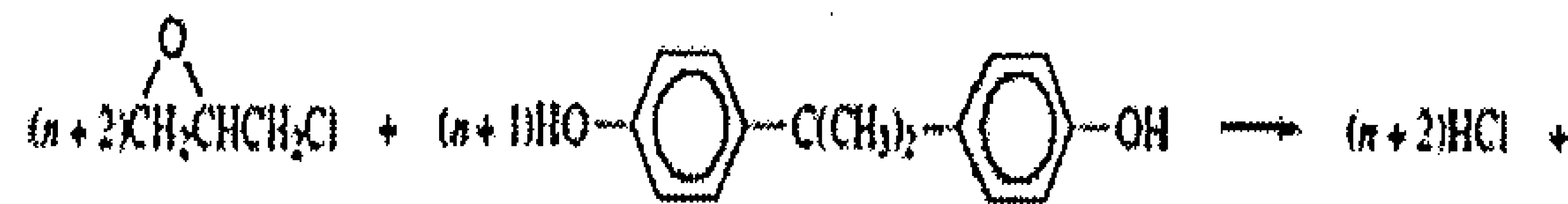
الصفات التركيبية لبوليمر بولى كربونات: يتميز هذا البوليمر بدرجة عالية من التبلور مثل بوليمر البولى أميد(النايلون) والبولى إيثير وهو يتلين بالحرارة ولة صفات ميكانيكية وهندسية ممتازة، كما أن لة درجة تحمل عالية ضد الصدمات حتى عند درجات الحرارة المنخفضة، وهو يقاوم درجات الحرارة العالية حتى 140م5 وهو ذاتى الأطفاء إذا ماشتعل. والبوليمر شفاف ولة درجة ثبات عالية ضد الأكسدة وهو فى الحالة المصهورة، ويتم تشكيلة بطريقة الحقن والبثق.

استخدامات بلاسيتك البولى كربونات: تصنع منة أجزاء التليفونات وأغلفة الماكينات المستخدمة فى المكاتب وفى أدوات الأمان، وفى تشييد المبانى الحديثة كأسقف أو جوانب شفافة.

ثالث عشر: راتنجات الأيبوكسى

يتم تحضير راتنجات الأيبوكسى والتى أساسها البولى إيثير بتكثيف مركب إيبى كلوروهيدرينepichlorohydrine مع مركب بس فينولbis phenol ومع استعمال زيادة من الإبى كلوروهيدرين لترك مجموعة الأيبوكسى على كل طرف من أطراف سلسلة البوليمر الناتج(يكون بوليمر لة وزن جزيئى صغير لأنة يمثل مرحلة أولية).

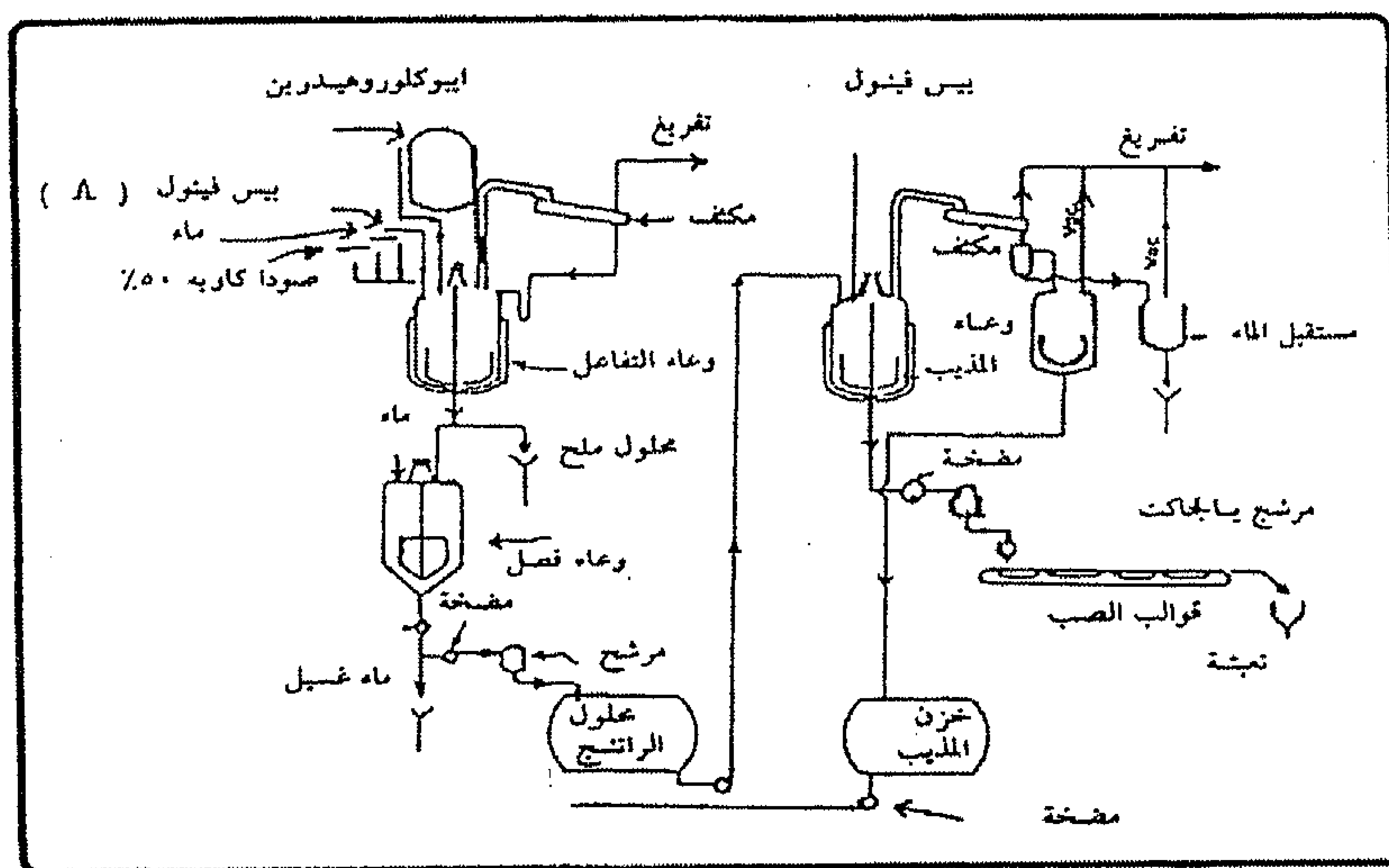






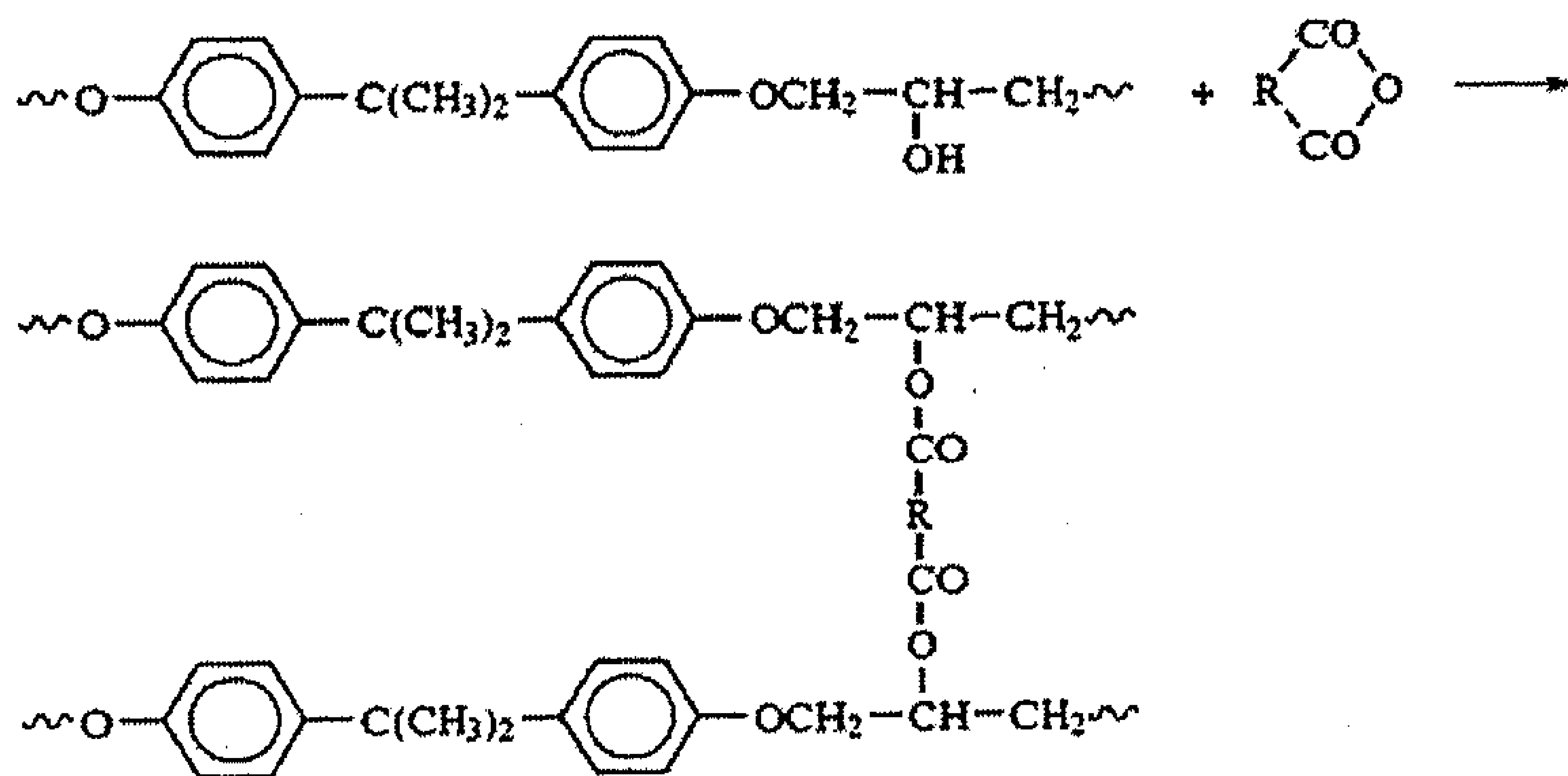
وتعتمد صفات البوليمر الناتج على الوزن الجزيئى ويكون بذلك إما سائلاً أو مادة صلبة هشة. ويمكن بدلاً من التفاعل مع مركب بس فينولA أستخدام سوائل بها مجموعات هيدروكسيل مثل الجليسرول أو الجليكول أو الهيدروكينون إلا أن أنواع راتنجات الأيبوكسى

الموجودة تحتوى على مونومير بس فينول A لأنة رخيص الثمن . ويتم تسوية البوليمر الناتج فى المرحلة السابقة وذلك بتفاعلة مع بعض المواد الأخرى المتنوعة مثل الداى أمين ، بولى أميد ، بولى سلفيد ، يوريا ، فينول فورمالدهيد ، الأحماض ، أنهيدريد الأحماض خلال تفاعلات تكثيفية مع مجموعات حلقات الأيبوكسى الموجودة على طرفى سلسلة البوليمر الناتج فى المرحلة الأولية. كما يمكن أن تتم عملية التسوية خلال عملية حفز بالكاتيونات بإستخدام أحماض لويس مثل BF3 حيث يتسبب فى تكوين وصلات بولى إيثير بين مجموعات الأيبوكسى .



شكل رقم (138) مخطط يوضح إنتاج راتنج الأيبوكسى.

تسوية راتنجات الأيبوكسى: يعتبر الفيثاليك أنهيدريد من أكثر عوامل التسوية المستخدمة وذلك على الرغم من وجود أحماض أنهيدريدية أخرى مثل تتراهيدروفيثاليك ، ناديك ميثيل ، انهيدريدات كلوروانديك وذلك خلال تطبيقات مختلفة نوعية .

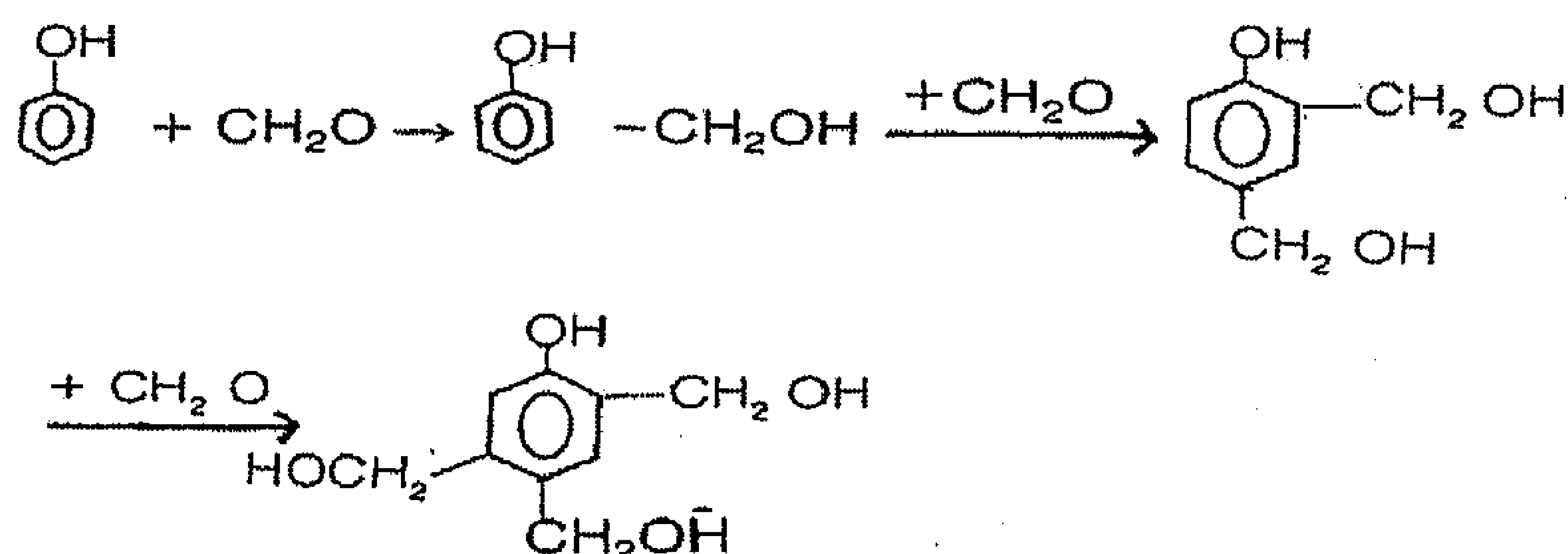




إستخدامات راتنجات الأيبوكسى: تستخدم فى عمليات التغطية والتى تعطى صفات جمود ومتانة مطاطية مقاومة للكيماويات. يمكن تشكيلة بالصب أو بالتطبيق لأنتاج أدوات مقاومة من الألياف الزجاجية ذات الصفات الميكانيكية العالية مثل الأدوات التى نحصل عليها من البولى إستر غير المشبع والمقوى ولكنها غالية الثمن. كما يستخدم فى صناعة الأرضيات، وتغطية الطرق السريعة، وصناعة المواد اللاصقة، وكمواد مثبتة لبوليمرات الفينيل.

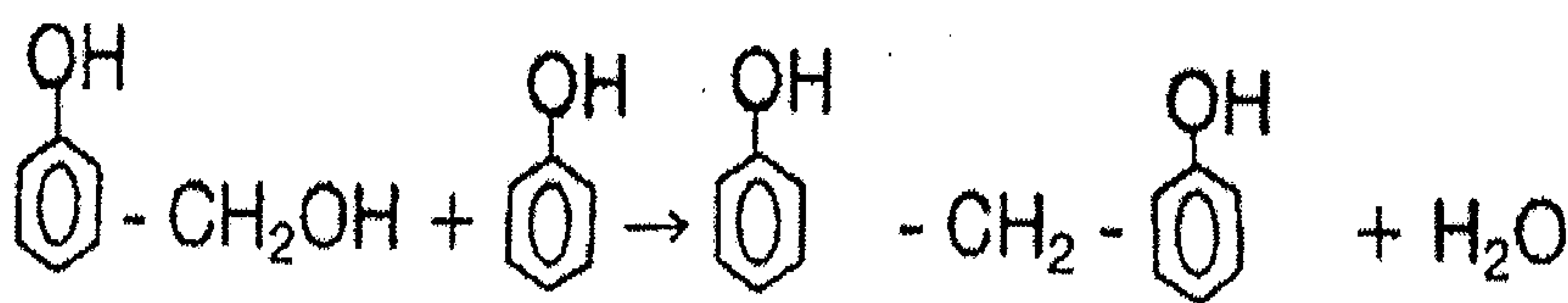
رابع عشر: الراتنجات المستقرة بالحرارة Thermosetting Resins

1 - **الفينول فورمالدهيد:** يتفاعل الفينول مع الفورمالدهيد ليعطى مركبات تكثيفية، والعامل الحفاز المستخدم إما أن يكون حامض أو قاعدة. وتعتمد طبيعة الراتنج المنتج على نوع العامل الحفاز وعلى النسب الجزيئية بين المتفاعلين(الفينول والفورمالدهيد) ويتم التفاعل على عدة خطوات هى: أ- تكوين الميثيلول وهى مركبات إضافية ويتم هذا فى مكان الأورثو والبارا من حلقة البنزين فى مركب الفينول.



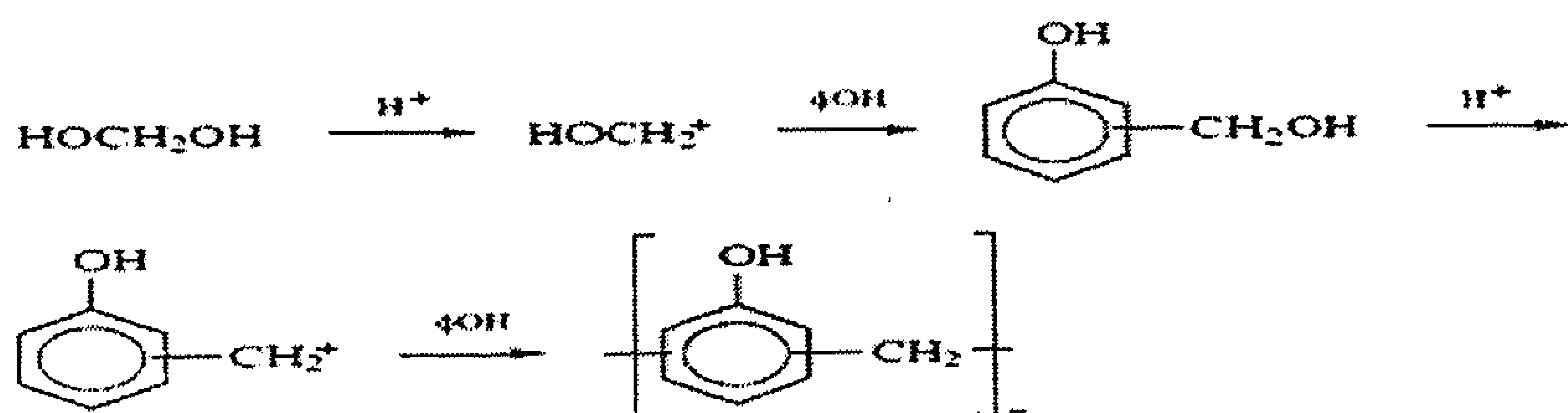
وهذة المنتجات التى تتكون تحت ظروف حامضية أو قلوية تعتبر المونوميرات لعملية البلمرة التالية:

ب- **تحضير النوفولاك** Novolac : يتكثف الميثيلول مع الفينول أولاً لتكوين داى هيدروكسى فينيل ميثان.



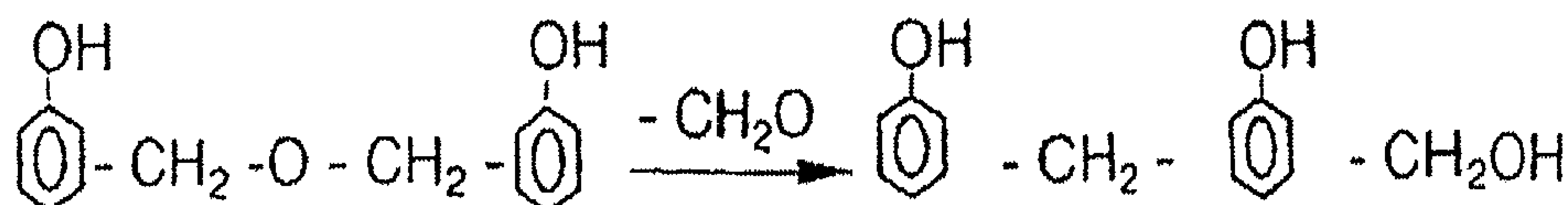
وعند استمرار التكثيف تتكون روابط الميثيلين بين حلقات البنزين وتعطى البوليمرات المعروفة بإسم النوفولاك وهى بوليمرات خطية تلين بالحرارة.

OH OH OH OH
— ⌬ — CH_2 — ⌬ — CH_2 — ⌬ — CH_2 — ⌬ — CH_2 —



نوفولاك الفينول

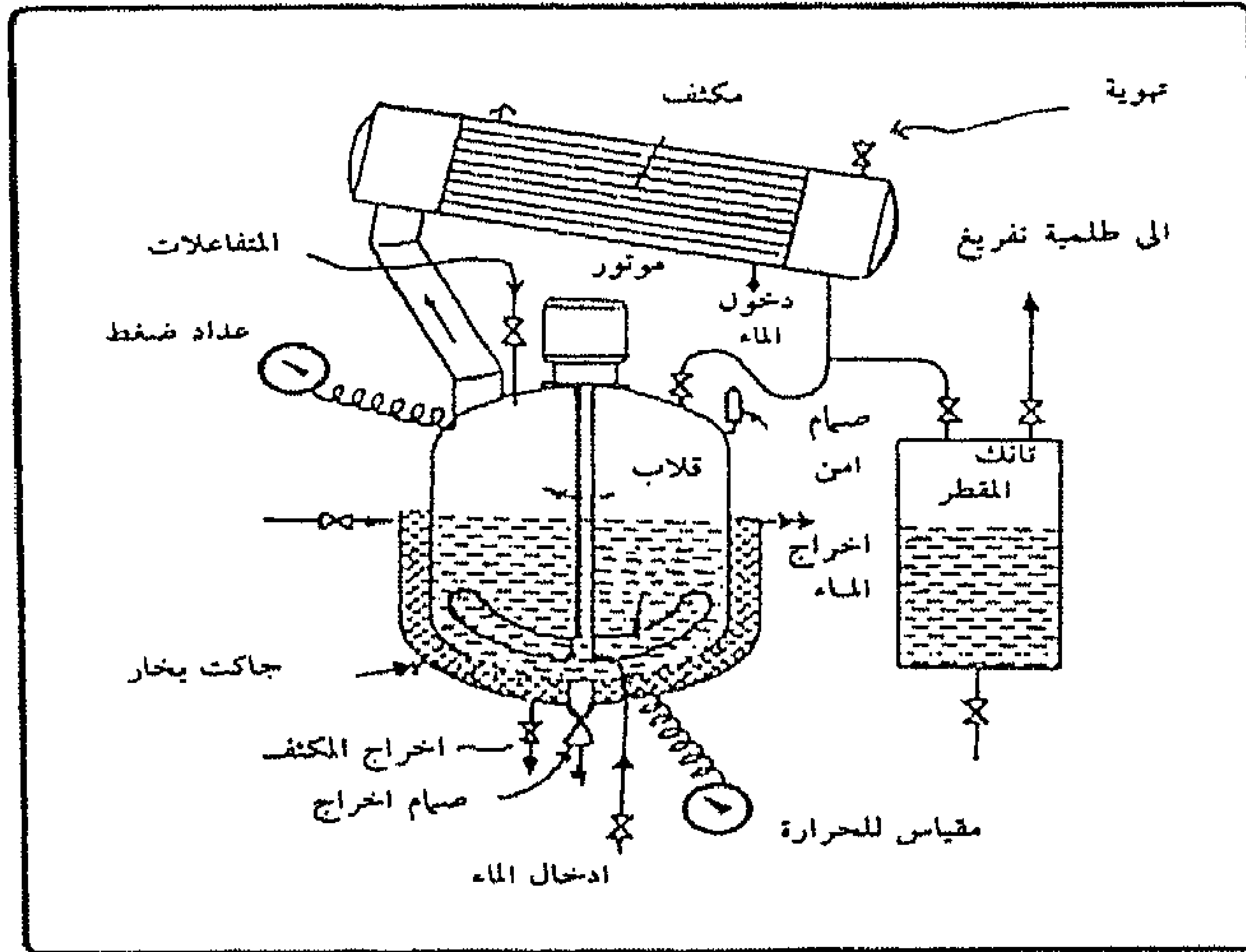
ج- تكوين الريسولات: تتم هذة الخطوة فى وجود عوامل قلوية وإضافة كمية أخرى من الفورمالدهيد ويحدث تحت هذة الظروف أن يتكثف الميثيلول فينول إما من خلال روابط ميثيلين او روابط إيثير وفى الحالة الأخيرة فإنة يتكون نتيجة لفقد جزىء الفورمالدهيد مع إنتاج رابطة ميثيلين.



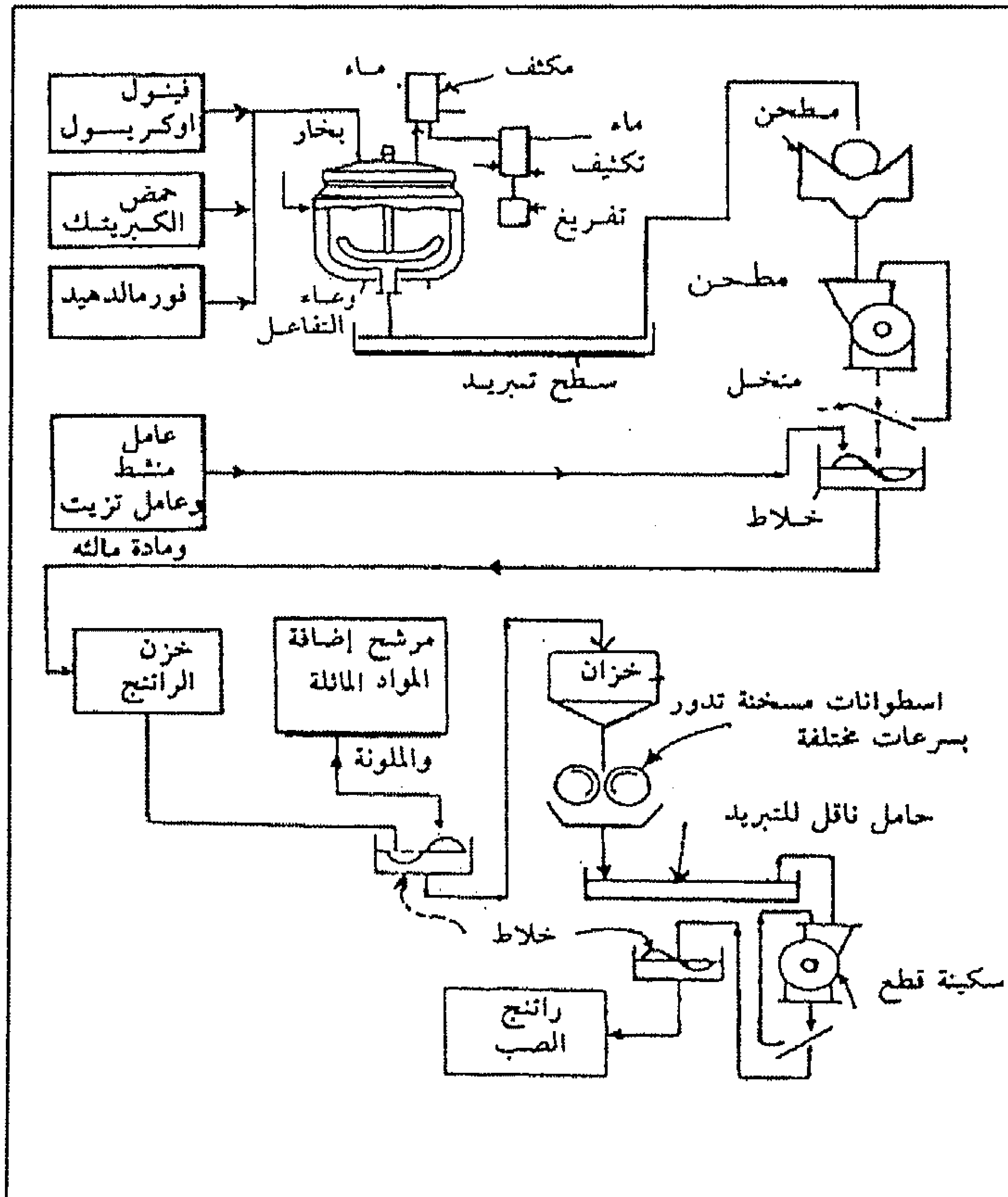
ويلاحظ ان هذة البوليمرات مازالت تحتفظ بمجموعات الهيدروكسيل وهى تتلين بالحرارة وتسمى ببوليمرات الريسول.

إنتاج راتنج الفينول فورمالدهيد فى الصناعة:

يتكون من خلال تكوين النوفولاك والريسولات ويتم هذا فى خطوة أو خطوتين



شكل رقم (139) مخطط يوضح وعاء تفاعل الفينول فورمالدهيد.



شكل رقم (140) خط إنتاج مسحوق راتنج الفينول فورمالدهيد الجاهز للتصنيع.

طريقة الخطوة الأولى: توضع كل المتفاعلات(الفينول- الفورمالدهيد والعامل المساعد) فى وعاء التفاعل وتكون النسبة الجزيئية للفورمالدهيد والفينول 25، 1 :1
ويستخدم عامل مساعد قلوى لتكوين بوليمرات الريسولات.

طريقة الخطوتين: الخطوة الأولى: يستخدم عامل مساعد حامضى لأنتاج النوفولاك من تفاعل الفينول والفورمالدهيد فى وعاء التفاعل. ونسبة الفورمالدهيد إلى الفينول هى0.8 – 1 ويضاف باقى الفورمالدهيد فى خطوة ثانية فى صورة مركب هكساميثيلين تترأمين hexamethylene tetramine وعند تسخين هذا المركب يتكون الفورمالدهيد والنشادر اللازمين لأتمام تفاعل البلمرة لتكوين الريسولات. وفى كل من الخطوتين فإن تفاعل تكوين النوفولاك أو الريسولات هو تفاعل طارد للحرارة ويحتاج إلى تبريد. ويصحب تكوين النوفولاك والريسولات زيادة ملحوظة فى درجة اللزوجة ويتم التخلص من ماء التكثيف بالتفريغ. والمنتج الذى نحصل علية حتى نهاية تلك المرحلة يتلين بالحرارة ويذوب فى المذيبات العضوية، ويستخرج المنتج من وعاء التفاعل ويبرد ويطحن على شكل مسحوق ناعم وتسمى هذة المرحلة من مراحل الإنتاج بالمرحلة(A).

إنتاج الراتنج النهائى: يضاف إلى المسحوق الناعم المنتج من المرحلة السابقة مواد إضافية أخرى مثل المواد الملدنة ويضاف كمية من الهكساميثيلين تترأمين لأنتاج كمية إضافية من الفورمالدهيد لرفع النسبة الجزيئية للفورمالدهيد إلى الفينول إلى (1–5، 1) كما تضاف المواد الملونة المطلوبة ويفرش الخليط على أسطوانات ساخنة حيث يتم التفاعل لمرحلة (B) حيث أن البوليمر الناتج لايذوب فى المذيبات العضوية ولكنة يتلين بالحرارة والضغط. يبرد البوليمر الناتج ويقطع ويوضع فى قالب التشغيل النهائى (الصب بالضغط) حيث ينتج الراتنج النهائى الذى لايلين بالحرارة حيث أن لة تركيب شبكة ثلاثية الأبعاد وتعرف بالمرحلة (C).

خصائص الراتنج وإستخدامة: يمتاز الراتنج بخصائص ممتازة لمقاومة الحرارة والعزل الكهربى، وكثيراً مايستخدم فية المواد المالئة مثل نشارة الخشب وألياف القطن القصيرة والأسبستوس والألياف الزجاجية لتحسين خواص البوليمر. وتستخدم هذة البوليمرات المحسنة فى صناعة المقدمة المخروطية للصواريخ حيث أنة عند درجة الحرارة العالية الناتجة من الأحتكاك تنصهر مواد مثل السيراميك والمعادن إلا أن راتنجات الفينول فورمالدهيد تتحول إلى بوليمر من الكربون وبذلك يكون هذا البوليمر المتفحم طبقة عازلة

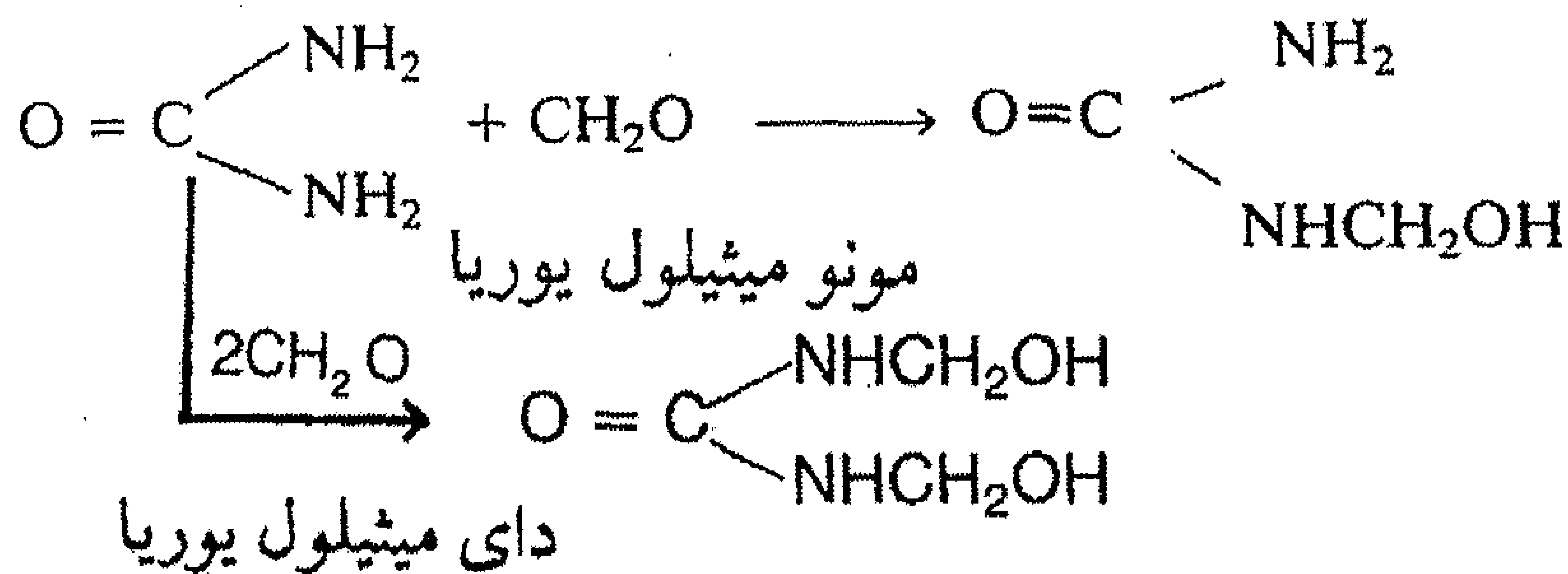


حامية لمقدمة الصاروخ. كما يستخدم كمواد مبطنة أو مواد تغطية على أساس من الورق أو الخشب ويحضر لذلك محول تركيزة 10 - 15 % من الراتنج الفينولى فى مذيب الكحول ثم يصب هذا المحلول على الخشب أو الورق لعمل الواح الفورمايكا المستخدمة فى أعمال الديكور، كما يستخدم الفينول فورمالدهيد فى صناعة كراسى تواليت الحمام وطفايات السجائر وغيرها. ويصنع من الراتنج مادة لاصقة تستخدم فى كثير من الأغراض الصناعية مثل إنتاج تيلة الفرامل وتيلة الدبرياج، وفى عمل ورق الصنفرة وقالب صب السباكة، كما يستخدم فى لصق ألواح خشب الأبلاكاج. كما يستخدم مع راتنجات التبادل الآيونى.

2 - الراتنجات الأمينية:

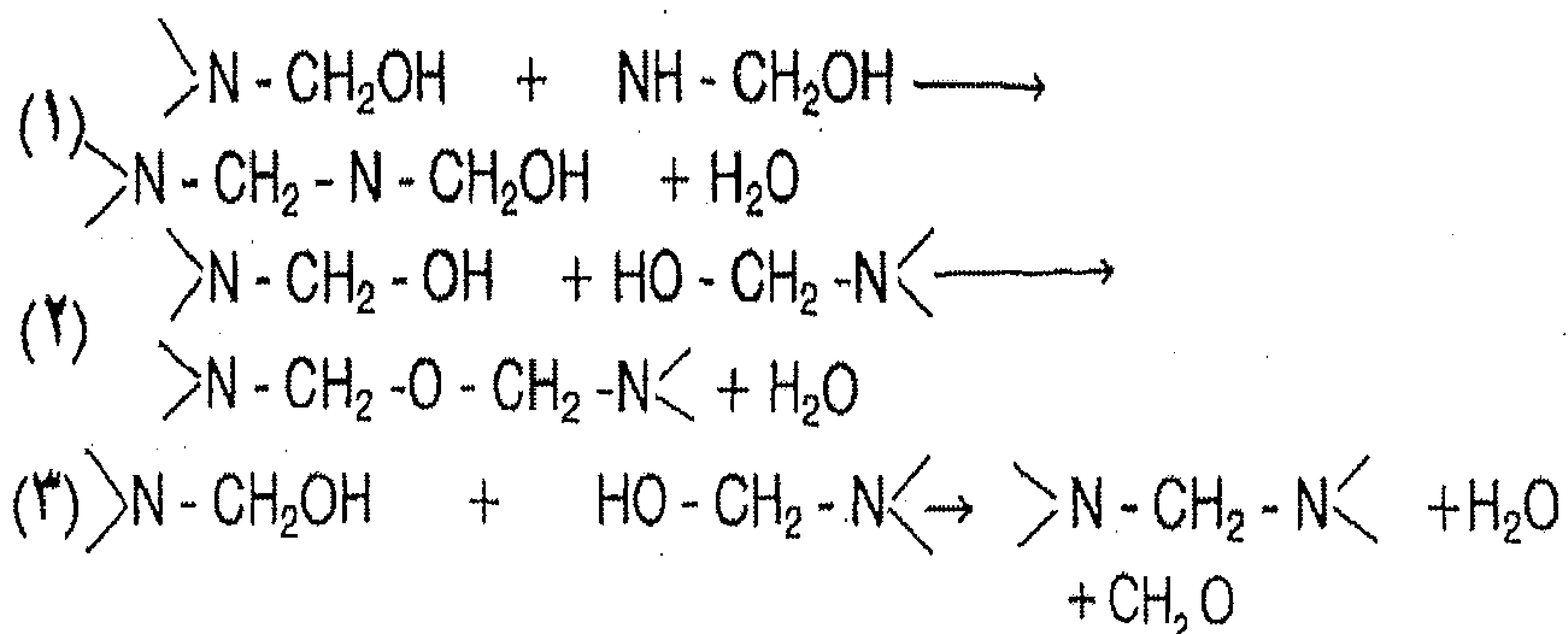
تتضمن بوليمر اليوريا فورمالدهيد والميلامين فورمالدهيد.

تحضير بوليمر اليوريا فورمالدهيد:أ- تكوين مركب الميثايلول فى وسط قلوى.



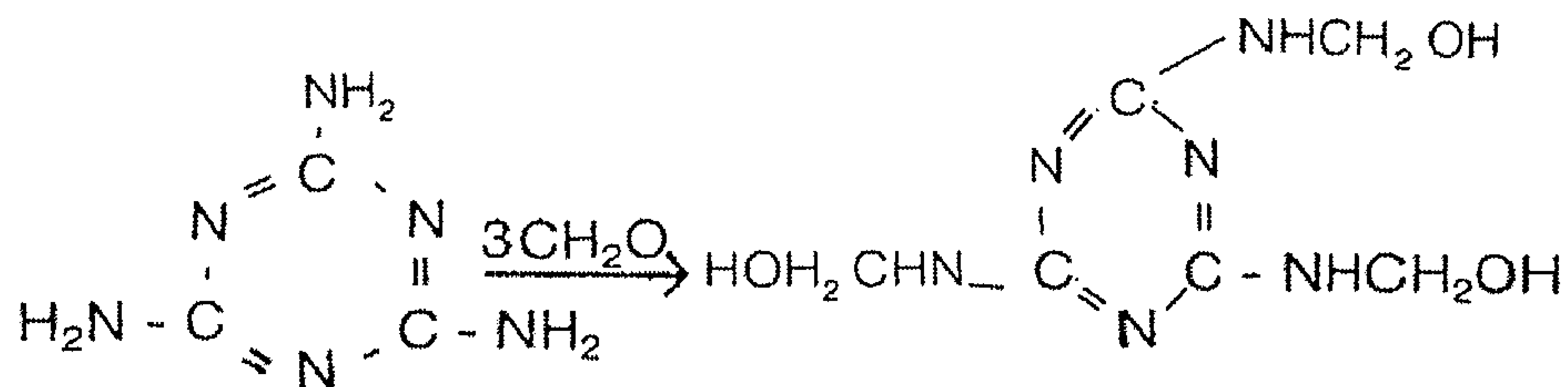
وتكون النسبة الجزيئية للفورمالدهيد :اليوريا(1،6:1)

ب- خطوة إتمام التكثيف بين مجموعات الميثيلول وعمل الروابط الجانبية فى وسط حامضى. ويمكن أن يكون هذا فى إحدى الصور الثلاثة الأتية:



ج- تكوين الراتنج النهائى ويتم بإضافة كمية أخرى من الفورمالدهيد حتى تصل النسبة الجزيئية إلى(2:1)(فورمالدهيد إلى يوريا) وفى وسط حامضى.

تحضير بوليمر الميلامين فورمالدهيد: يتم بنفس المراحل السابق ذكرها مع اليوريا فورمالدهيد ولكن بإستخدام مركب الميلامين بدلاً من مركب اليوريا.



ويتبع تكوين الميثيلول إجراء عملية التكثيف مع زيادة الفورمالدهيد لتكوين الراتنج النهائى فى وسط حامضى. وتحتوى راتنجات الميلامين على السليولوز(من ألياف القطن) وألياف الأسبستوس أو الألياف الزجاجية أو السليكا.

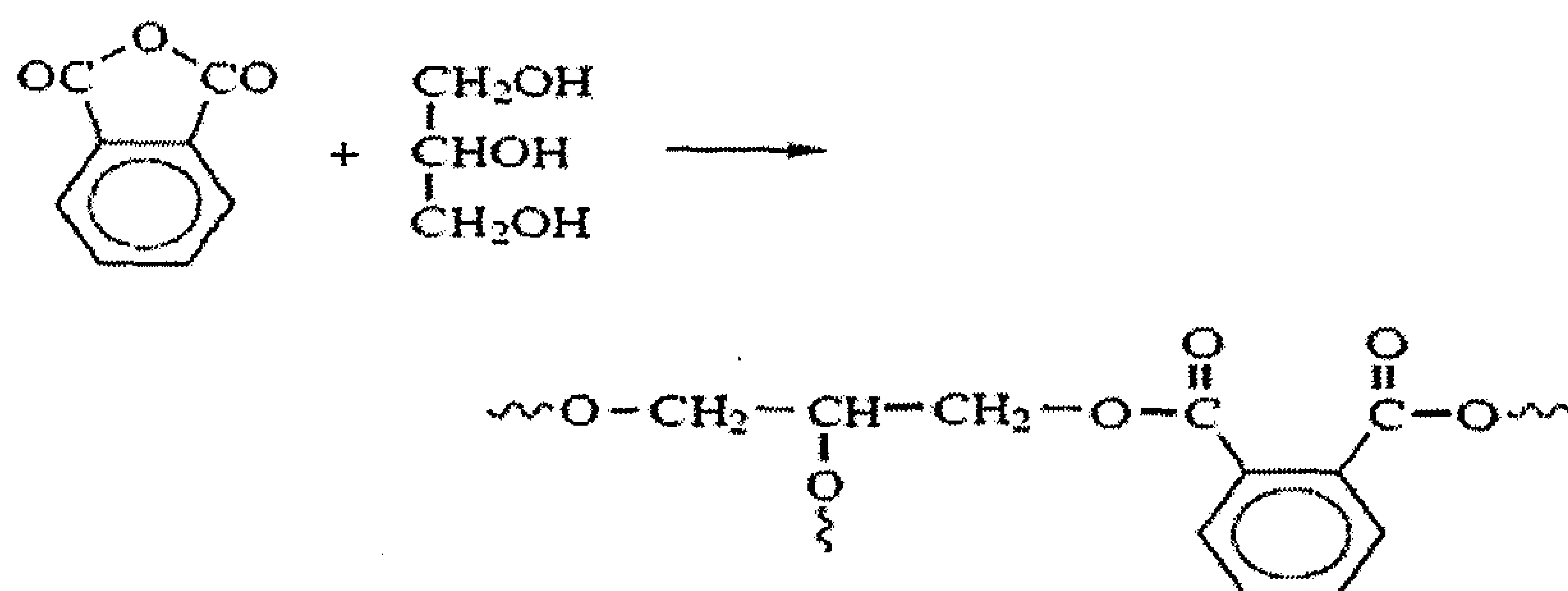
خصائص واستخدام الراتنجات الأمينية: تمتاز الراتنجات الأمينية بأنها غير ملونة وشفافة، كما أن الأدوات التى تصنع منها تكون بيضاء لايشوبها سوى لون خفيف جداً، وهى تمتاز كذلك بأن لها قوة شد وصلابة أعلى من مثيلاتها فى الراتنجات الفينولية، لكن درجة مقاومتها للصدمات والحرارة والرطوبة تكون أقل. ومن ناحية أخرى بمقارنة راتنج الميلامين فورمالدهيد براتنج اليوريا فورمالدهيد فإن الأول أشد صلابة ودرجة مقاومتة للرطوبة والحرارة أكبر. وتستخدم راتنجات اليوريا فى عمل برطمانات مواد التجميل لمقاومتها للمواد الدهنية والخدش وصلابة سطحها. ويستخدم الميلامين كمادة لاصقة فى صناعة خشب الأبلاكاج والأطباق والصوانى المنزلية لمقاومة التسخين حتى درجة الغليان، كما يستخدم فى صناعة ألواح الفورمايكا بتغطية الخشب بطبقة رقيقة من راتنج الميلامين. كما تستخدم الراتنجات الأمينية فى تجهيز الأنسجة ضد الكرمشة للتقليل من إستخدام المكواة، كما تضاف فى صناعة الورق لتقويتة. كما تخلط راتنجات اليوريا أو الميلامين مع راتنجات الألكيد فى بويات الإينامل الذى يحتاج لعملية تحميص ويستخدم فى دهان السيارات والثلاجات ...الخ.

الفصل الواحد والعشرون

الراتنجات الأساسية

3 - راتنجات البولى أستر(غير المشبع) والمقوى:

يحضر راتنج البولى استر غير المشبع من تفاعل مونومير الجليكول مع حامض ثنائى بشرط أن يكون أحد المتفاعلين أو كليهما يحتوى على رابطة مزدوجة. وبعد تكوين هذا البوليمر الخطى يخلط مع مونومير فينيل(غالباً مونومير الأستيرين) وعامل مساعد يتكسر إلى جذور حرة، وبذلك يتم بلمرة مونومير الفينيل مع الروابط المزدوجة على طول سلسلة البوليمر وينتج عن ذلك روابط عرضية بين سلاسل البوليمر الأولى، ويتكون نتيجة لذلك تركيب شبكى فى الأتجاهات الثلاثة.



تفاعل تحضير البولى أستر غير المشبع

طريقة التحضير فى الصناعة:

1 - تخلط المتفاعلات بدون بيروكسيد البنزويل فى وعاء البلمرة. وتتم البلمرة التكثيفية بين الجليكولات وانهيدريد الحامض عند درجة حرارة تتراوح مابين 180 - 200م^5 وفى جو من النيتروجين حتى يصل الوزن الجزيئى إلى 15000 بعد خمسة ساعات تقريباً، ويكون البوليمر الناتج عبارة عن سائل غليظ القوام يترك بعدها البوليمر ليبرد. وفى أغلب الأحيان يتطلب الأمر تخفيف البوليمر إلى سائل خفيف القوام يمكن صبة عند التشكيل، ويتم ذلك بإضافة كمية اخرى من المونوميرات، ويمكن حفظ الخليط لمدة طويلة فى درجة حرارة باردة.

2 – تتم تسوية البوليمر بعد ذلك بإضافة العامل الحفاز لبلمرة الأستيرين وهو بيروكسيد البنزويل، كما تضاف مواد مسرعة ومواد مطورةpromoters لزيادة سرعة التسوية عند درجة حرارة منخفضة مثل مركب نافثينات الكوبالت. وتتم التسوية فى خطوتين هما: أ- الخطوة الأولى: وتتم بالتسخين حيث يتكون فيها بوليمر أولى على شكل مادة لزجةgel. ب- الخطوة الثانية: يجب أن تتم فى قالب التشكيل حيث يخلط البوليمر اللزج مع المادة المقوية لتكوين البوليمر النهائى الذى يثبت بالحرارة فى شكل ثلاثى الأبعاد، وتتم هذة الخطوة عند درجة حرارة الغرفة.

خواص واستخدامات البوليمر: تتميز بدرجة عالية من القوة والجمود وسهولة التشكيل وسرعة التسوية، مع عدم خروج أى غازات ضارة أثناء عملية التسوية. والعيب الوحيد هو بطء عملية الصب نظراً لأنها عملية يدوية. وتستخدم البوليمرات فى صناعة القوارب وهياكل السيارات والكراسى والصوانى. ومن المعتاد إستخدام الألياف الزجاجية فى عملية تقوية بوليمرات البولى إستر الغير مشبع.

3 – **راتنجات الأليل:** هذة الراتنجات عبارة عن بوليمرات بولى استر غير مشبع تتكون من تفاعل مونوميرات الأليل غير المشبعة مع الأحماض الثنائية ويعطى مونومير الأليل الرابطة المزدوجة فى البوليمر، وهى التى تتفاعل بعمل روابط عرضية مع مونومير فينيل ميثيل الأستيرين وتكوين راتنج لة تركيب شبكى ثلاثى الأبعاد. ويوجد نوعان رئيسيان من هذا النوع من الراتنجات هما:

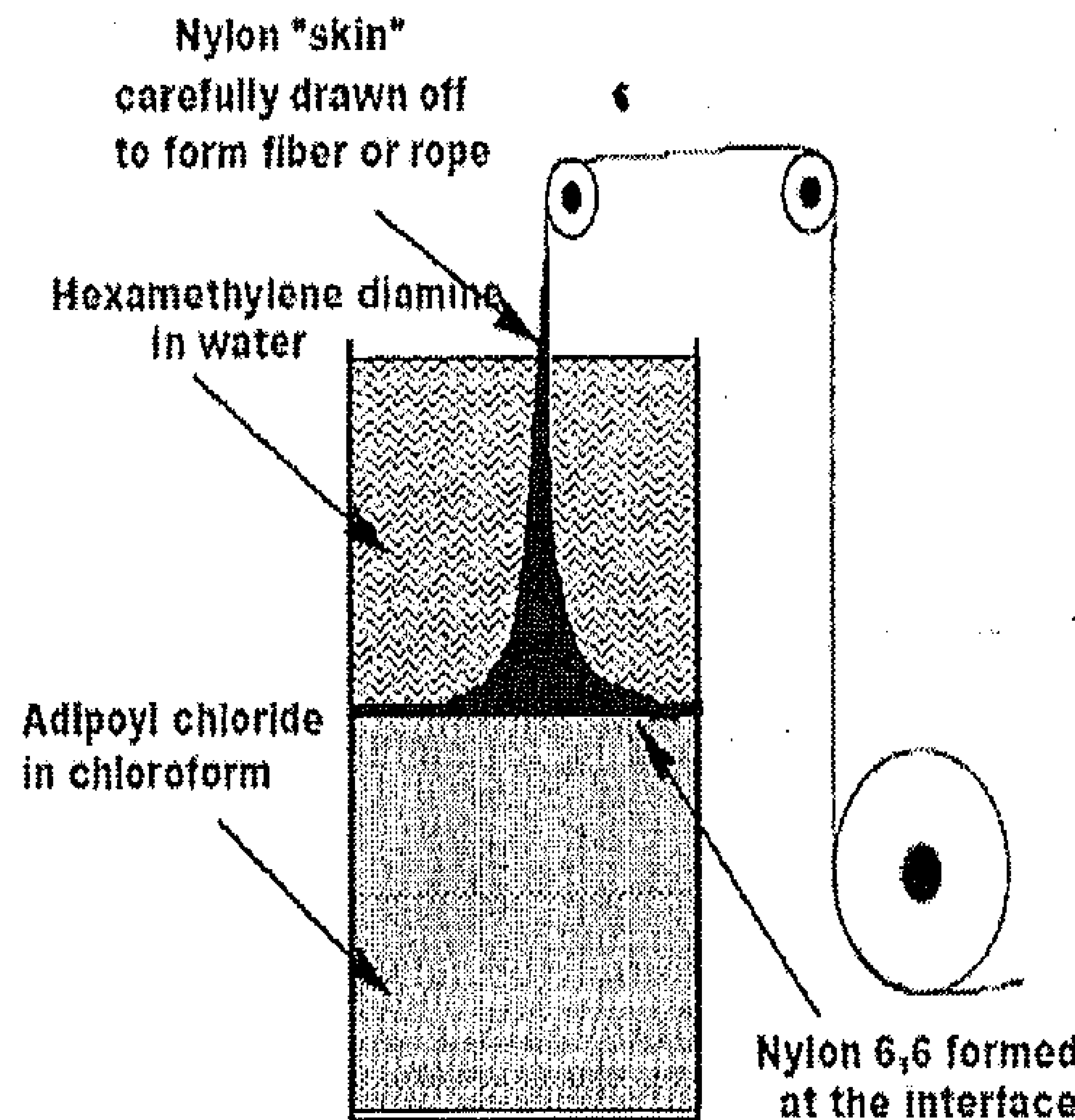
أ- **راتنج داى أليل فيثالات:** يتكون هذا الراتنج من بوليمر أولى(أى بوليمر فى مرحلتة الأولية التى يلين فيها بالحرارة وقبل التسوية النهائية). ويحضر من تفاعل تير حامض فيثاليك أو حامض أيزوفيثاليك مع اليل جليكول. ويستخدم البوليمر فى إنتاج أدوات من البولى أستر المقواة بالألياف الزجاجية حيث يتم تسوية البوليمر بإضافة البيروكسيدات لعمل بلمرة إضافة لروابط الآليل المزدوجة. والراتنج فى صورتة النهائية مقاوم للحرارة والكيماويات ولة درجة عزل كهربائى عالية.

ب- **راتنج أليل داى جليكول كربونات:** تعتمد على بلمرة البولى استر من تفاعل داى إيثيلين جليكول – بس- أليل كربونات. ويتم تسوية الراتنج النهائى بإستخدام البيروكسيدات ويمتاز بالشفافية مثل بوليمر الميثيل ميثا أكريلات ولكن صلابتة أعلى ويستخدم لذلك فى عمل العدسات.

4 – **راتنجات الفيوران:** تتكون هذا الراتنجات من بلمرة الفيرفيورالـ CHO والذى يستخرج من قوالح الذرة والمخلفات الزراعية. ويستخدم البوليمر فى إنتاج راتنج نهائى يثبت بالحرارة بخلطة وبلمرتة مع الفينول أو بتحويل الفيرفيورال إلى كحول الفيرفيورالـ CH_2OH- والتى لها قابلية للتبلمر مع نفسة، أو بعد تفاعلة مع الألدهيدات والكيتونات. وهذة الراتنجات كلها سوداء ولكنها قوية وشديدة المقاومة للمواد الكيميائية.

خامس عشر: بلاستيك نايلون - 6

يستخدم البوليمر فى مجال صناعة الغزل والمنسوجات، وتصنع منة منتجات بلاستيكية هندسية لتميزة بقوة كبيرة لمقاومة الأحتكاك. ويمكن إنتاج قطع كبيرة من نايلون – 6 على شكل ألواح عن طريق بلمرة المونومير(الكابرو-لاكتام) مباشرة بنظام بلمرة المونومير الخالص وذلك بإستخدام عامل حفز أنيونى مثل عامل جريجناردGrignard ، أو بإستخدام فلز الصوديوم ويسخن خليط المونومير مع عامل الحفز عند مدى درجات حرارة من 72م[5] وهى درجة أنصهار الكابرولاكتام إلى 225م[5] وهى درجة أنصهار نايلون– 6 . ويتحول الخليط إلى مادة صلبة خلال 4دقائق ويمكن أن يصب الخليط قبل التصلد فى قالب حتى يتم تشكيل البوليمر.

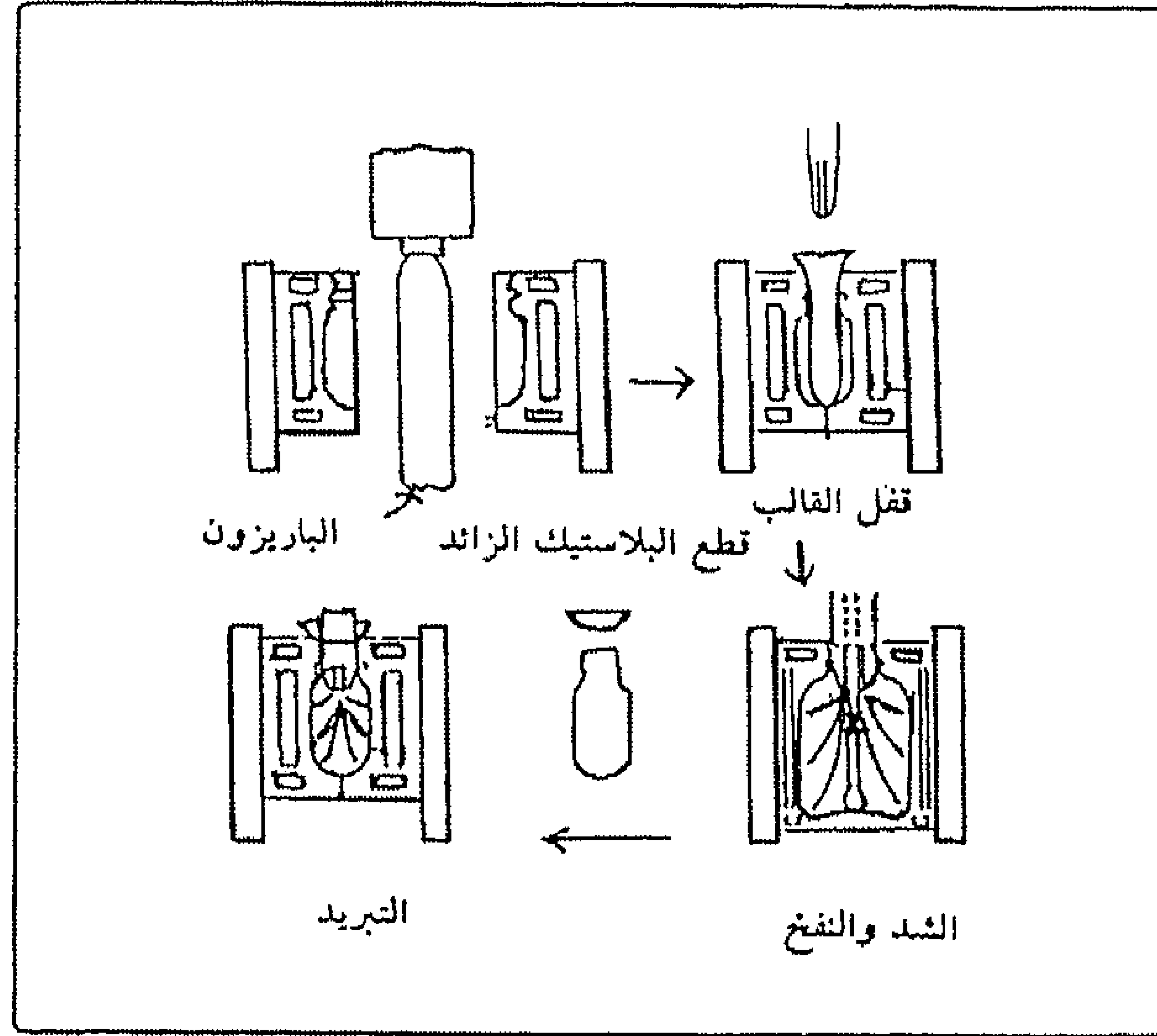


شكل (141) تكوين نايلون 6،6

سادس عشر: بلاستيك البولى أستر

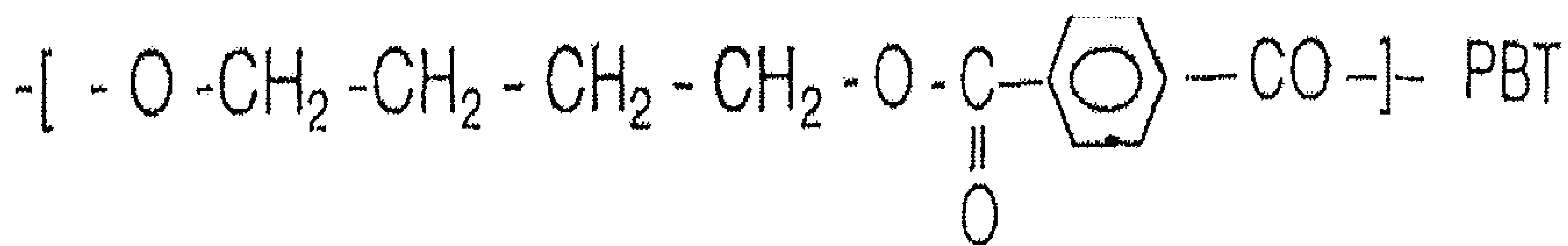
1 - البولى إيثيلين تير فيثالات(PET)

يتميز البوليمر بالشفافية والمتانة مع المقاومة العالية للحرارة وتصل درجة إنصهارة إلى 265م°. ويتم تشكيل هذا البوليمر بالشد والنفخ لعمل قوارير المياة والعصائر وعبوات المشروبات الغازية والكحولية.



شكل رقم (142) مخطط يوضح طريقة تشكيل بوليمر PET

2 - **بلاستيك بيوتيلين تيرفيثالات:** يتميز البوليمر ببنيان نصف متبلور. لهذا البولى استر درجة أنصهار منخفضة تصل إلى228م°. ويضاف إلية عادة مواد ملىء لتسليحة، وهو سهل التشغيل ويمكن خلطة وتقويتة بالألياف الزجاجية ليصبح منافساً لبوليمر النايلون والمعادن فى إنتاج التروس وأجزاء الماكينات وأغلفة المضخات الصغيرة ومواد العزل الكهربى وبعض أجسام السيارات وبعض الأجزاء الكهربية.



$$-[-O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-C_6H_4-CO-]-\ \text{PBT}$$

3 – **بلاستيك البولى أستر العطرى:** يسمى كذلك بالأستر الأروماتى ويعتبر أحد اللدائن الهندسية التى تتمتع بمقاومة ضد الزحف. يستغل هذا البوليمر فى إنتاج بولى استر من تفاعل حامض عطرى مع ديول عطرى. وهو بوليمر خطى متبلور ينصهر عند درجة حرارة 340م[5] بدون أن يتكسر. ويمكن خلط هذا البولى أستر مع بوليمر التفلون فى إنتاج البويات التى تبثق بالبلازما. وتضاف هذة الخلطة على أسطح المعادن بإستخدام بلازما من غازى الأرجون والهليوم. والمعادن التى تغطى بخليط هذين البوليمرين تعطى مقاومة عالية للتأكل.

سابع عشر: بلاستيك بولى إيميدات وبولى بنزيميديزول

لهذة البوليمرات خاصية قساوة السلسلة ودرجة الثبات الكبيرة ضد الحرارة وتغيراتها وتحضر على مرحلتين: المرحلة الأولى وفيها يحضر بوليمر خطى يذوب ويسيل بالحرارة ويصب فى الشكل المطلوب على شكل ليفة أو ألياف أو أداة بلاستيك مصبوبة. وفى المرحلة الثانية يسخن البوليمر إلى درجة حرارة أعلى من درجة التسخين الأولى التى تمت فيها البلمرة، وفيها يتم تكوين الحلقة غير المتجانسة بوصلة رابط إيميد بين حلقات البنزين ويصبح البوليمر فى وضعة النهائى. ويستخدم البوليمر فى عمل أفلام العزل الكهربائى فى المواتير والمحولات.

طرق تصنيع البلاستيك

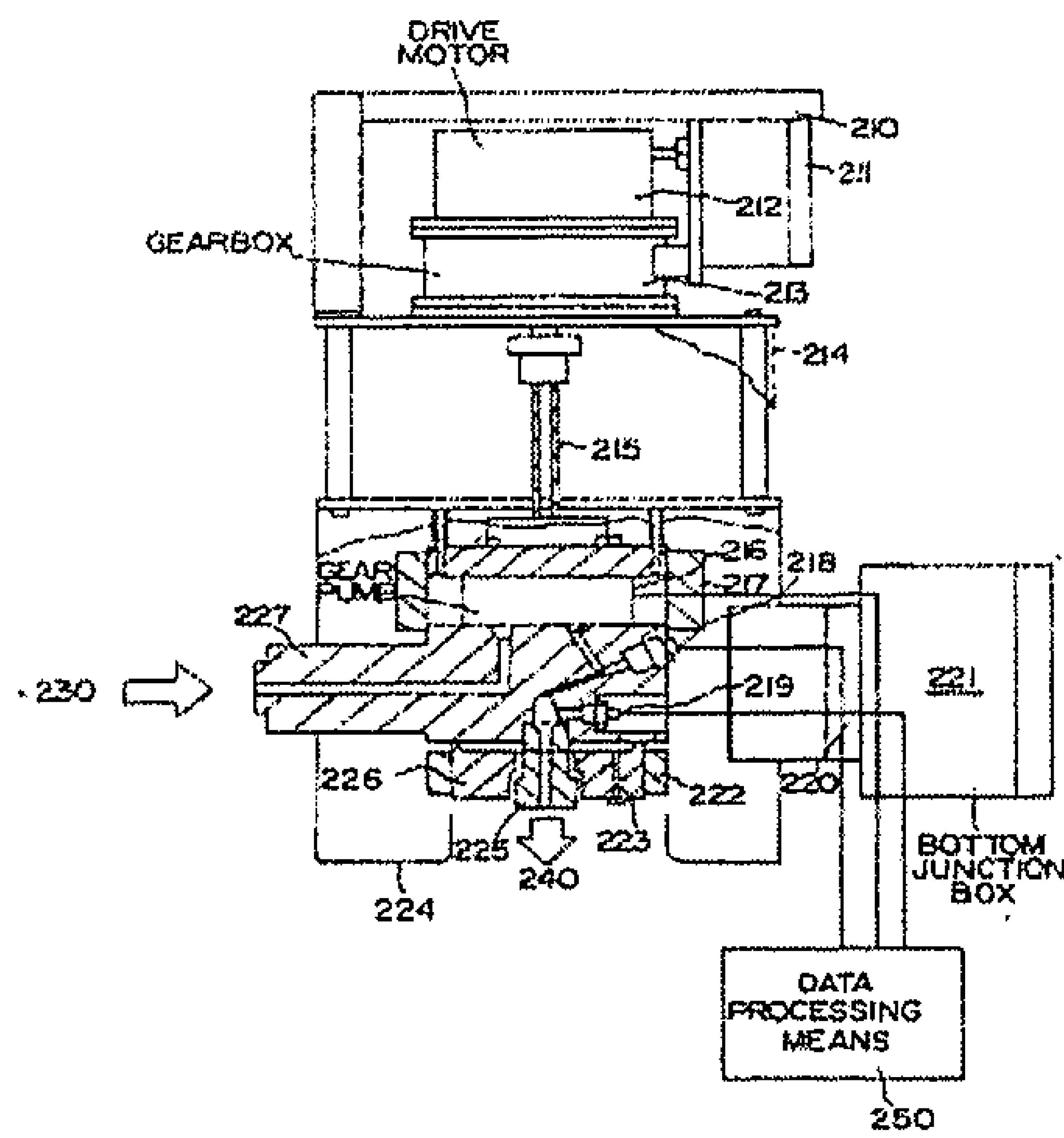
مقدمة: تعتبر مرحلة تصنيع المواد البوليمرية من المراحل النهائية والأساسية فى الصناعات البوليمرية لأنها تحدد الكثير من المواصفات اللازمة للمنتجات النهائية مثل قوتها وصلادتها وشكلها النهائى. وتؤثر طريقة التصنيع على الخصائص الميكانيكية للمنتجات النهائية. وهناك طرق عديدة البعض منها عامة لمعظم البوليمرات، والبعض الأخر طرقاً خاصة بتصنيع نوع معين من المواد البوليمرية. فمثلاً تختلف طرق تصنيع الراتنجات الحرارية عن طرق تصنيع بقية الأصناف البوليمرية لكون البوليمرات النهائية غير قابلة للأنصهار أو التلين. وفى الواقع فإن التركيب الكيميائى لهذة البوليمرات يكتمل أثناء تصنيعها، ومن ناحية أخرى فإن طرق تصنيع البوليمر الواحد تحددها طبيعة المنتج المطلوب تصنيعة وشكلة الهندسى والهيكل

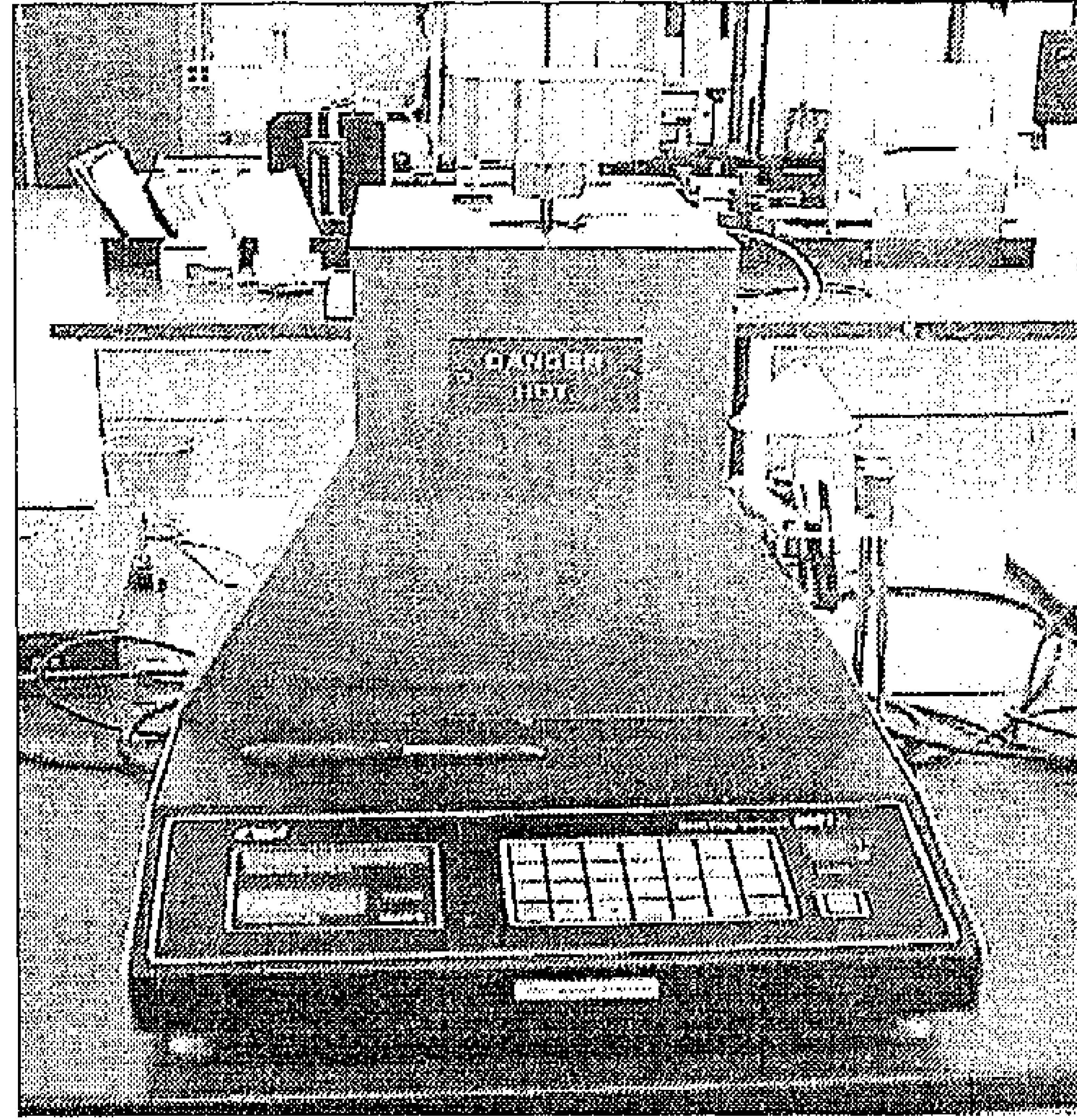
الخارجى لة، فمثلاً تختلف الطرق المتبعة فى تصنيع البولى إيثيلين لأنتاج مواسير بلاستيكية عن تلك المستخدمة لتصنيع نفس البوليمر لأنتاج رقائق البولى إيثيلين. وتختلف الطرق الأخرى عن الطرق المتبعة فى إنتاج جراكن البلاستيك أو ألياف البولى إيثيلين. ومن ناحية أخرى فإن طرق التصنيع تتحدد ببعض الخواص الفيزيائية للبوليمر مثل درجة أنصهارة ودرجة تلينة ودرجة أنتقالة الزجاجى ودرجة تبلورة والثبات الحرارى للبوليمر. وتعتبر هذة الخاصية الأخيرة هامة جداً إذ تحدد طرق التصنيع لبعض البوليمرات التى تكون مصهوراتها غير مستقرة عند درجات الحرارة المرتفعة. ومن الأمثلة على ذلك بولى أكريلونيتريل الذى يتفكك مصهورة، وكذلك الحال بالنسبة للبوليمرات التى لها درجة حرارة أنصهار مرتفعة نسبياً فلابد من إجراء بعض التحويرات التكنولوجية بغرض تسهيل عملية تصنيعها، إما بخفض درجة أنصهارها، أو بإستخدام طرق محورة لتصنيعها. وللوزن الجزيئى أهمية بالغة فى إختيار طريقة التصنيع المناسبة للبوليمر، ويعود سبب ذلك إلى أن لزوجة مصهور البوليمرات تعتمد إعتماداً كبيراً على الوزن الجزيئى للبوليمر وتوزيعة. ولهذا السبب فإن البوليمرات المتطرفة فى الوزن الجزيئى يصعب تصنيع مصهوراتها بالطرق العادية، كما يتحدد أيضاً بشكل وهيئة المنتجات التى تصنع منها.

معامل الأنسياب (لزوجة المصهور): (Melt flow index(melt viscosity)

نظراً لأعتماد معظم طرق تصنيع البوليمرات على لزوجة مصهوراتها عند درجات الحرارة المختلفة، لذا لابد من التعرض لخاصية هامة جداً وهى معامل السيولة للبوليمرات والذى يسمى فى بعض المراجع لزوجة المصهور. ويعتمد معامل اللزوجة على الكثير من العوامل منها الوزن الجزيئى للبوليمر ودرجة التشابك ودرجة التفرع وتوزيع الوزن الجزيئى وغيرها من العوامل الأخرى. ومعامل السيولة هو الذى يحدد صفات الأنسياب لمصهورات البلاستيك، ويصف سلوك الأنسياب لمصهورات البوليمرات عند درجات حرارة محددة وتحت ضغوط معينة. وكلما أزداد معامل السيولة كلما قلت لزوجة المصهور والعكس صحيح، والمعروف بأن لزوجة المصهور تمثل المقاومة للأنسياب التى تحدث لمصهور البوليمر ولهذة الخاصية مهمة أساسية فى تصنيع العديد من المنتجات مثل الرقائق والمواسير والحاويات والصفائح والكابلات الكهربية وغيرها، وبالتالى فالراتنجات البوليمرية التى لها معامل

سيولة عالى تنساب منصهراتها بسهولة أكثر من نظيراتها التى لها معامل سيولة منخفض، أى ذات لزوجة مصهور عالية، وتعتبر هذة الخاصية حجر الأساس فى جميع طرق تصنيع البوليمرات التى تتلخص فى صهر البوليمر ثم تحويل المنصهر ليأخذ شكلاً مناسباً حسب طبيعة المنتجات المطلوب الحصول عليها. ويختلف مصطلح الأنسياب flow لمنصهرات البلاستيك عما هو متعارف علية بالنسبة للسوائل بشكل عام. فالمقصود بالأنسياب هو الحجم المندفع من السائل عبر فتحة معينة، كما أن الأنسياب بالنسبة للسوائل العادية يتناسب طردياً مع الضغط المسلط علية، وهذا السلوك معروف تحت إسم الأنسياب النيوتونى وقد سبق الأشارة إلية فى فصل سابق. أما منصهرات البوليمرات فتسلك سلوكاً يختلف عن ذلك حيث يلاحظ أن الزيادة فى سرعة الأنسياب تزداد بتعجيل أكثر من الضغط المسلط. وهذا يعنى أن سلوك الأنسياب لمنصهرات البوليمرات عالية اللزوجة يعتمد إعتماداً كبيراً على ظروف تصنيع البوليمر أى الضغط المسلط ودرجة الحرارة، وهذان العاملان مهمان جداً فى التصنيع. وقد يختلف هذا السلوك الأنسيابى من بوليمر إلى أخر، ولايجوز تطبيق نفس الظروف على بوليمر أخر من نفس الصنف، وحتى على نفس البوليمر، ولكن ذات خصائص أخرى مثل الوزن الجزيئى وتوزيعة ودرجة تشابكة وغيرها. ومن ناحية أخرى قد يكون لبوليمرين نفس معامل السيولة ولكنها تختلف فى إنسيابها تحت تأثير الضغط ودرجة الحرارة، فقد يكون أحدهما أكثر تأثراً بالضغط المسلط بينما يكون الأخر أكثر تأثراً بالنسبة لدرجة الحرارة، ولهذا السبب فإن دراسة ظروف التصنيع المثالية لكل بوليمر ذى مواصفات معينة ضرورة لابد منها قبل تصنيع البوليمر. و يحصل المصنع عادة على هذة المعلومات من المنتج للبوليمر، فهناك ظروف مثلى من ضغط ودرجة حرارة لتصنيع كل بوليمر ذى مواصفات محددة. ويقاس معامل السيولة بأجهزة خاصة تسمى مقياس معامل السيولة وتتضمن طريقة القياس وزن كمية المنصهر التى تخرج من فتحة ذات قطر محدد وقياسى تحت تأثير ضغط معين وعند درجة حرارة محددة حسب نوع البوليمر. على سبيل المثال، تقاس كمية بوليمر البولى إيثيلين المنصهر المبثوقة خلال الفتحة لمدة عشر دقائق عند درجة حرارة 190م^{5} وتساعد زيادة معامل السيولة المصنع على سرعة التصنيع لأنها تحتاج لوقت أقصر لحدوث الأنسياب وملء فجوة قالب التشكيل، كما تساعد على تصنيع البوليمر تحت ضغط أو درجة حرارة أقل.

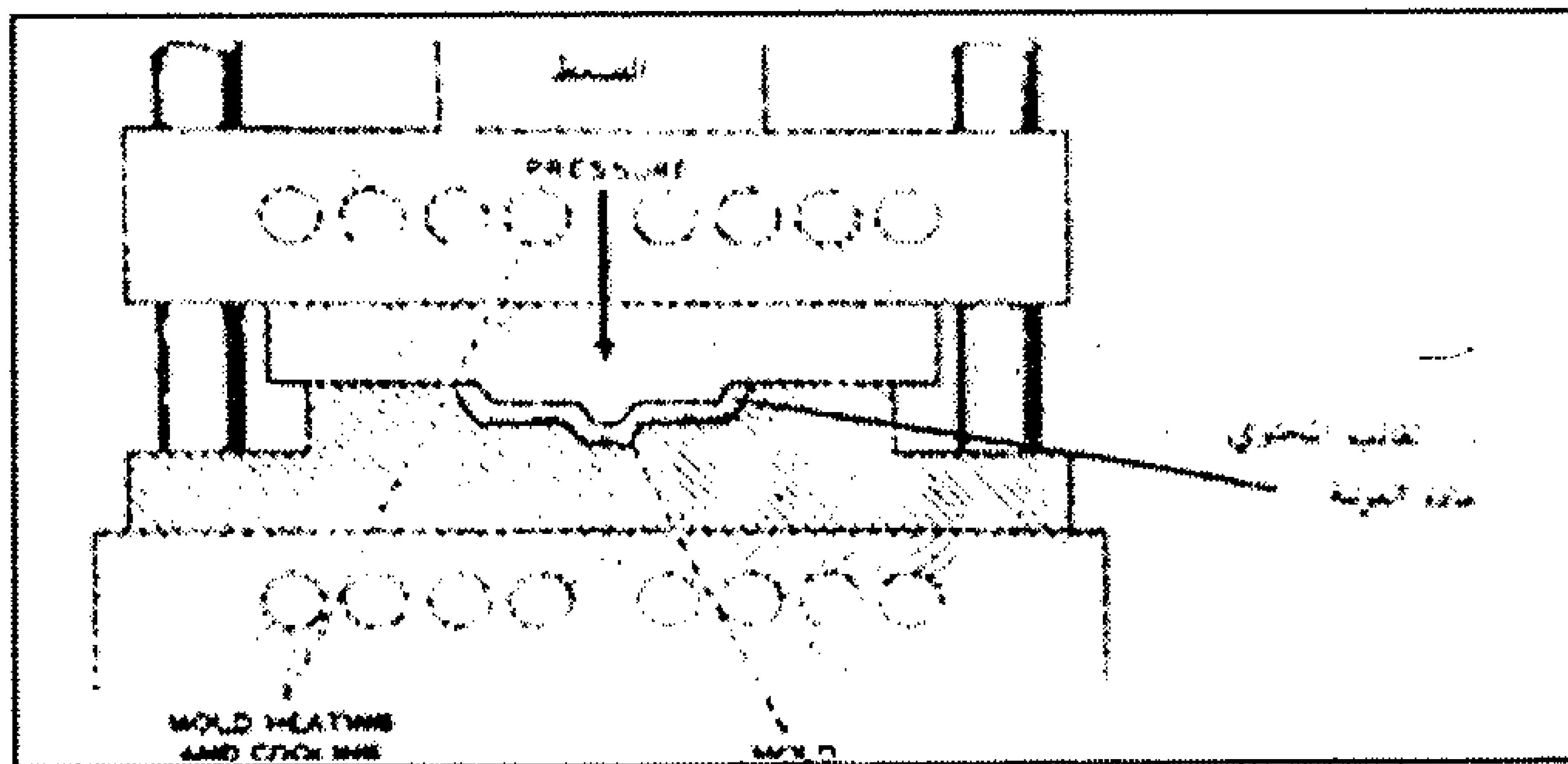




شكل (143) صورة جهاز قياس معامل الأنسياب

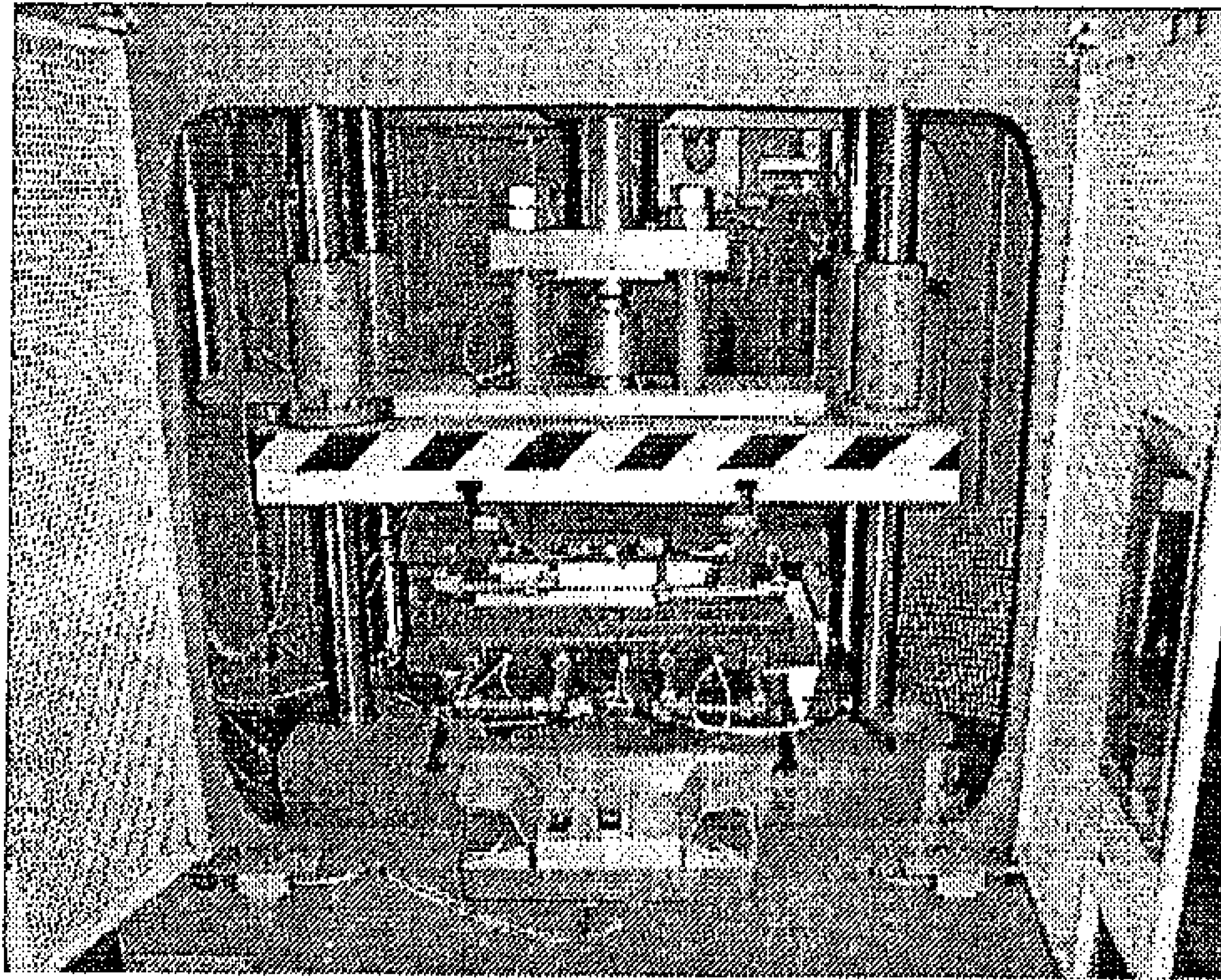
تصنيع البوليمرات بواسطة القولبة بالكبس:

تعتبر هذة الطريقة لتصنيع البوليمرات من أقدم الطرق حيث يعود تاريخها إلى عام 1909م عندما أستطاع بيكلاند تصنيع راتنجات الفينول فورمالدهيد. وهى تستخدم لتصنيع البوليمرات المتصلدة بالحرارة، وتستخدم على نطاق ضيق لتصنيع بعض المنتجات البلاستيكية مثل الأطباق والصوانى المصنوعة من الميلامين فورمالدهيد وقواعد التوليت المصنوعة من الفينول فورمالدهيد وبعض المنتجات المطاطية البسيطة. وتتميز هذة الطريقة من التصنيع ببساطتها ورخص ثمن المعدات المستخدمة فى التصنيع. وكل ماتحتاجة العملية هو القالب الذى يتكون عادة من جزئين ومعدات لتسخين جزئى القالب ومعدات للضغط.



شكل (144) طريقة القولبة بالكبس.

وتتلخص الطريقة فى وضع كمية من مسحوق البوليمر والذى ينتمى لمجموعة الراتنجات المتصلبة بالحرارة، ويسخن القالب إلى أن يتلين البوليمر ليتخذ شكل القالب، ويبقى البوليمر تحت تأثير ضغط عال يتراوح لفترة محددة من الزمن تعتمد على نوع البوليمر وسمك المنتج النهائى إلى أن يأخذ البوليمر شكل القالب وتكتمل التفاعلات التشابكية فى البوليمرات، ثم يفتح القالب لخروج المنتج النهائى. ويستخدم فى الوقت الحاضر على نطاق ضيق مايسمى بالقولبة بالضغط البارد وتستخدم هذة الطريقة فى إنتاج بعض الأجزاء المستخدمة فى الصناعات الكهربية مثل صناعة بعض العوازل. وتتلخص الطريقة فى وضع المادة التى تحتوى على نسبة كبيرة من المواد المالئة والتى تكون عادة من الراتنجات المتصلبة بالحرارة ثم يجرى كبسها تحت تأثير ضغط عال، فتتماسك أجزاء القطعة بفعل الراتنج الذى يسلك كمادة رابطة، ثم تخرج القطعة من القالب، وتوضع فى فرن مسخن عند درجة حرارة معينة حسب البوليمر إلى أن يكتمل تصلب البوليمر ويكتمل حدوث تفاعلات التشابك. ومن أمثلة الراتنجات المتصلبة حرارياً راتنجات الفينول فورمالدهيد واليوريا فورمالدهيد والميلامين فورمالدهيد والأيبوكسى والبولى أستر وبعض بوليمرات السليكون التى تستخدم على نطاق ضيق نسبياً فى تصنيع بعض الأشكال المطاطية البسيطة.

شكل (145) صورة لمكبس وأخرى للقولبة بواسطة الكبس.

متطلبات التصنيع بواسطة القولبة بالكبس:

تحتوى على خمسة عناصر رئيسية فى عملية التصنيع وهى:

أ- **تصميم المنتج النهائى:** تحتاج إلى التمعن فى طبيعة الراتنجات المستخدمة فى التصنيع وقوة المادة عند تقسيتها. ويجب أن يكون المنتج ذا سمك مناسب وخالى من الزوايا الحادة وبسيط الشكل، كما يجب أن يكون المنتج النهائى قوى حتى يمكن اخراجة من قالب التشكيل بدون أن ينكسر أو يتشوة.

ب- **أختيار المادة:** يجب بذل العناية الفائقة عند اختيار مادة التشكيل بهذة الطريقة حيث أن للراتنجات المستخدمة خواص انسياب متباينة وتحتاج إلى أوقات محددة للتقسية عند درجات حرارة مختلفة، وذات مواصفات ميكانيكية وكيميائية وكهربائية مناسبة لطبيعة استخدام المنتج الذى سيتم تصنيعة.

ج- **تصميم القالب:** بالرغم من أن الشكل العام للقالب يتبع شكل المنتج النهائى المطلوب تصنيعة، إلا أن هناك عدد أخر من العوامل التى تؤثر على تصميم القالب وبنائة وهى: - يجب أن يكون القالب قوياً ومتيناً يتحمل الضغط المسلط علية عند درجة حرارة القولبة - يجب أن يحتوى القالب على نتوءات خاصة متحركة تسهل إخراج المنتج من القالب - يجب أن تكون الأسطح الداخلية للقالب ملساء لتسهيل عملية خروج المنتج النهائى من القالب - يجب أن يكون مقاوماً للتعرية نتيجة الأستخدام المتواصل- يجب أن يكون القالب مصمماً بحيث يمكن تسخينة وتبريدة بشكل متجانس.

د- **ماكينات التصنيع:** يوجد أنواع متعددة من ماكينات التصنيع منها السريعة ومنها البطيئة ومنها الكبيرة ومنها الصغيرة والآلية واليدوية، وإن إختيار النوع المناسب من المكابس هام جداً ويعتمد على طبيعة الراتنج وعلى حجم المنتجات المطلوبة.

هـ- **القائم على التصنيع:** نظراً لحدوث بعض التفاعلات الكيميائية أثناء عملية تصنيع بعض الراتنجات بهذة الطريقة، ولتعدد المتغيرات التى يجب السيطرة عليها مثل درجة الحرارة وزمن التقسية والضغط اللازم، لذلك يجب أن يكون المشغل ذا ممارسة جيدة ومتمرن على هذة العمليات.

مزايا وعيوب القولبة بالكبس: للقولبة بالكبس بعض المزايا مها مايلى:

المعدات المستخدمة رخيصة وبسيطة مقارنة مع المعدات التى تحتاجها الطرق الأخرى من التصنيع - المنتجات تكون خالية من التوتر. ولكن لهذة الطريقة عدد من من العيوب التى تحد من أستخدامها فى تصنيع البوليمرات: الطاقة الأنتاجية ضعيفة نسبياً مقارنة بطرق التصنيع الأخرى، ويعود سبب ذلك إلى دورات التشكيل ذات الفترات الزمنية الطويلة- يجب أن تكون السيطرة على عملية التصنيع دقيقة ومضبوطة جداً، أو فإنها قد تؤدى إلى تكوين فقاعات هوائية أو تترك شقوق وأخاديد فى المنتج ويحدث ذلك عادة عندما يكون الضغط المسلط غير كاف، أو عدم الأحتفاظ بالضغط عند مرحلة التبريد - تكاليف العملية الأنتاجية من حيث التسخين والتبريد والضغط تعتبر مرتفعة حيث يستخدم عادة للتسخين التيار الكهربائى أو الزيت الساخن أو الماء الساخن.

القولبة بالحقن:

يتم فى هذة الطريقة تسخين البوليمر إلى أن يتحول للحالة المنصهرة اللزجة، ثم يقذف المنصهر إلى داخل قالب بارد نسبياً له تجويف يمثل شكل المنتج المطلوب الحصول علية حيث يبرد بعد ذلك داخل القالب أخذاً شكل القالب ويتصلب، ثم ينفتح شقى القالب ويقذف المنتج إلى خارج قالب التشكيل. وتتميز طريقة التشكيل بالحقن بالسرعة والدقة العالية غير أنها تحتاج لمعدات تصنيع غالية الثمن ومعقدة نسبياً وذلك بالمقارنة بطريقة القولبة بالكبس لأن العملية تتم بشكل آلى وفق منهاج خاص.

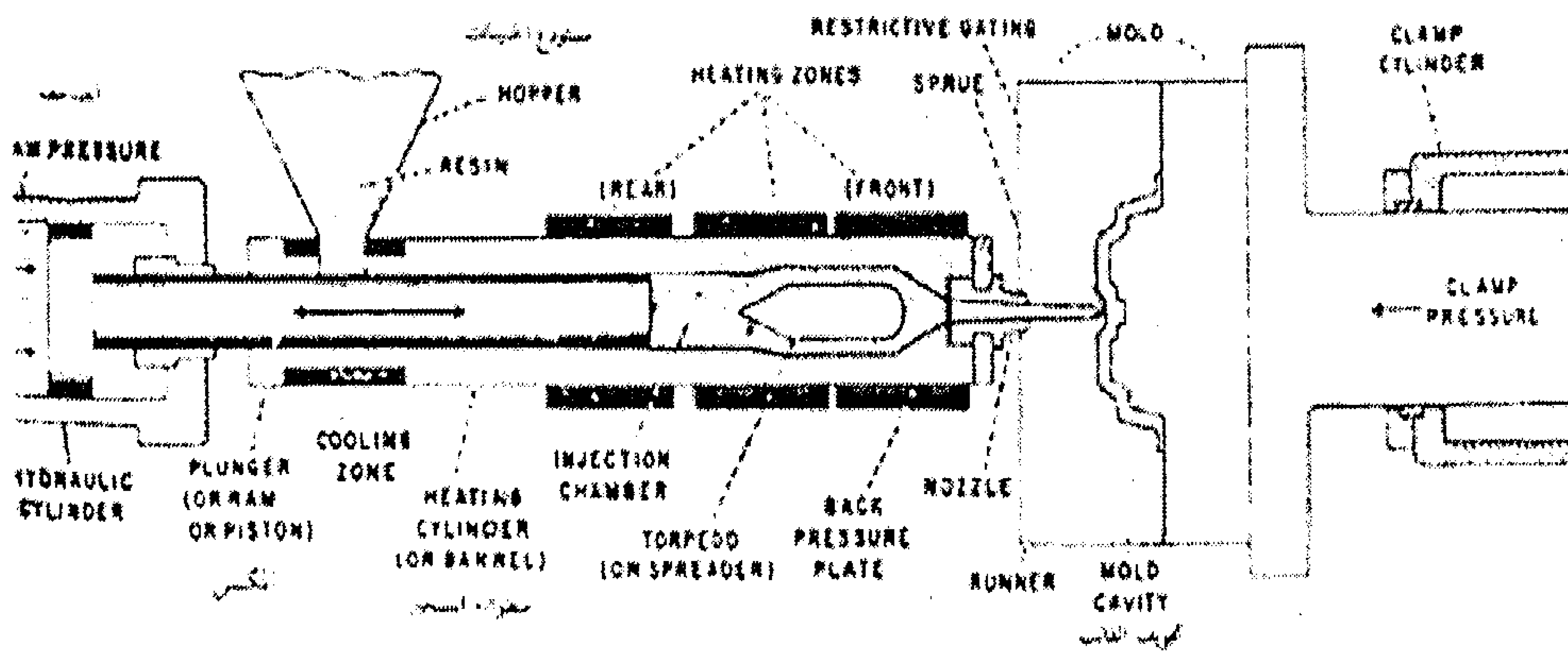
ويوجد فى الوقت الحالى نوعان من التشكيل بالحقن حسب المعدات المستخدمة وهى:

أ- القولبة بالحقن المكبسية. ب- القولبة بالحقن الحلزونية.

وعملية القولبة بالحقن هى عملية دورية تبدأ بإنطباق جزئى القالب على بعضهما وحركة المكبس أو البريمة إلى الأمام بغرض دفع مصهور البوليمر تحت ضغط عالى إلى فجوة القالب من خلال مجرى ضيق يسمى قنوات التوزيع Runner system تتبعها عملية فتح جزئى القالب وقذف المنتج وتسمى هذة الفترة الزمنية بزمن الحقن، وتتراوح هذة الفترة الزمنية مابين 10 - 30 ثانية حسب حجم المنتج النهائى والتى قد يتراوح وزنها مابين بضعة جرامات إلى عدة كيلوجرامات مثل الهيكل الداخلى للثلاجة، أو الهيكل الخارجى للتليفزيون أو الراديو أو ماشابة ذلك.

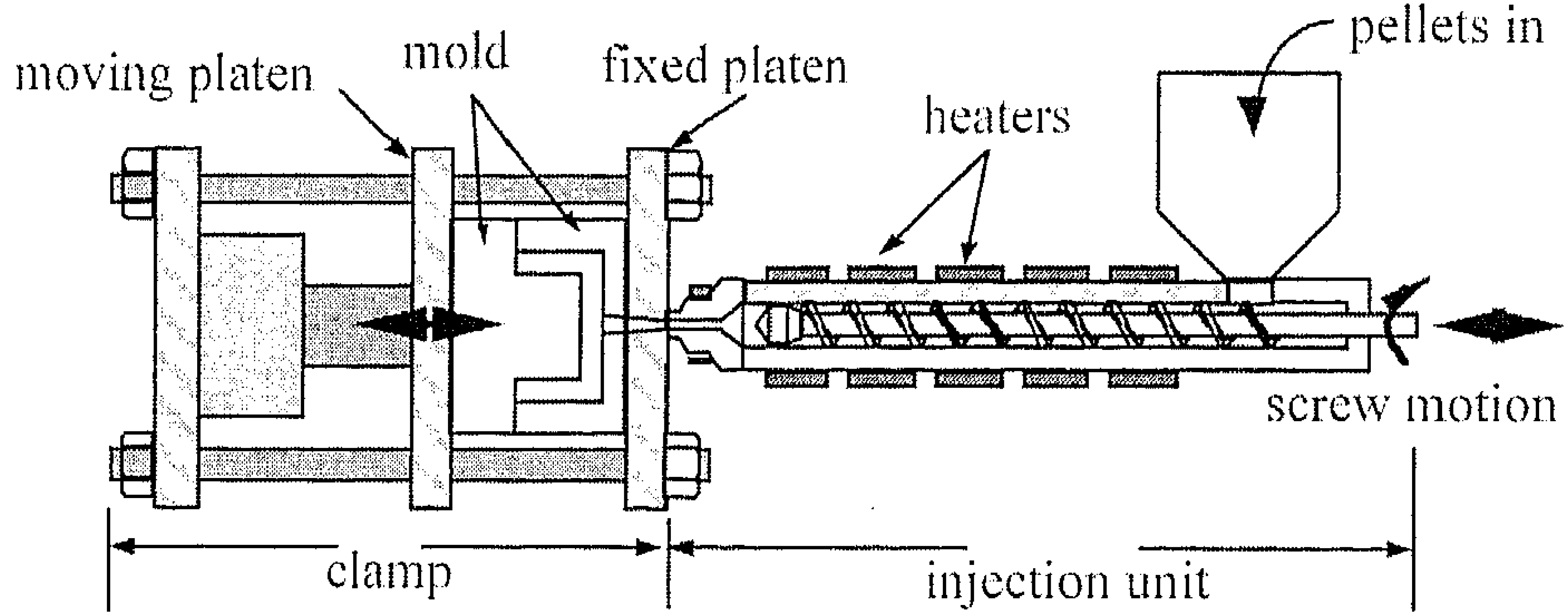
القولبة بالحقن بإستخدام الكباس :

يمثل الشكل التالى مخطط مبسط لمقطع عرضى لماكينة تشكيل بالحقن بإستخدام الكباس حيث تتركب الماكينة من خزان يسمى قادوس الماكينة تنزل منة حبيبات البوليمر على هيئة وجبات محددة مسبقاً إما على أساس الوزن أو على أساس الحجم فى أسطوانة التسخين عندما يكون الكباس الموجود داخل هذة الأسطوانة منسحباً إلى الخلف فتبدأ دورة الحقن بإندفاع الكباس بسرعة إلى الأمام ضاغطاً راتنج البوليمر إلى داخل اسطوانة التسخين التى تحتوى على طوربيد يساعد على مزج وتجانس مصهور البوليمر. وكلما أندفع المنصهر إلى الجزء الأمامى من أسطوانة التسخين تصبح درجة حرارتة مقاربة لدرجة حرارة الأسطوانة أثناء مرورة بين الطوربيد وسطح الأسطوانة. وعندما يصل المنصهر فوهة الحقن يكون قد بلغ منصهرة اللزوجة المناسبة للتصنيع عند درجة حرارة التصنيع المقررة، وعندها يندفع الكباس بسرعة كبيرة إلى الأمام دافعاً المنصهر إلى تجويف القالب، وخلال هذة الفترة تكون قد نزلت دفعة أخرى من حبيبات البوليمر إلى أسطوانة التسخين لكى تلين ليسهل طرد الهواء الموجود فيها بفعل حركة الكباس داخل الأسطوانة، وهكذا تتكرر العملية بسرعة كبيرة وبطريقة ميكانيكية.



شكل (146) مخطط مبسط لمقطع عرضى لماكينة تشكيل بالحقن.

القولبة بالحقن بإستخدام البريمة: تعتبر من التقنيات الحديثة نسبياً حيث تحتوى أسطوانة التسخين على تركيب حلزونى(بريمة) بدلاً من الكباس وفية تقوم البريمة بوظيفة الكباس فى الضغط والمزج ، وينتقل البوليمر المنصهر ويندفع للأمام بفعل حركة البريمة.



شكل (147) مخطط لعملية التشكيل بالحقن بإستخدام البريمة.

القولبة بواسطة البثق: تتضمن هذة الطريقة من التصنيع صهر حبيبات البوليمر وتحويلها إلى منصهر بواسطة المزج والتسخين ثم ضخ هذا المنصهر عبر فوهة التشكيل مكونة تراكيب ذات أشكال منتظمة ومستمرة مثل الصفائح البلاستيكية أو المواسير أو القضبان. كما تستخدم هذة التقنية فى أغراض طلاء الورق أو الأنسجة، أو بعض الصفائح المعدنية، وطلاء الأسلاك والكابلات الكهربية وغير ذلك. وعملية البثق هى الطريقة المثالية لتصنيع أشكال بلاستيكية ذات أحجام قياسية كالقضبان والأنابيب والشرائط والألواح ، وهى تصلح للمواد المتلينة بالحرارة فقط.

ويمكن تلخيص أنواع المنتجات التى نحصل عليها بهذة الطريقة إلى:

الأشكال القياسية كالقضبان والأنابيب والألواح والأشكال ذات المقاطع الغير عادية.

الشرائط المفردة أو المتعددة الطبقات للأستخدام المباشر أو كطبقة تغطية للورق ، أو الملابس أو أى سطح أخر. عمل طبقة حماية وعزل حول الأسلاك والكابلات بالبثق.

ويختلف حجم المنتج حسب حجم الماكينة، أو على الأصح باختلاف طول وسمك اللولب الدوار والذى يتراوح بين 20 سم فى المكائن الكبيرة الى 2 سم فى الماكينات الصغيرة.

الأجزاء الرئيسية فى ماكينة البثق:

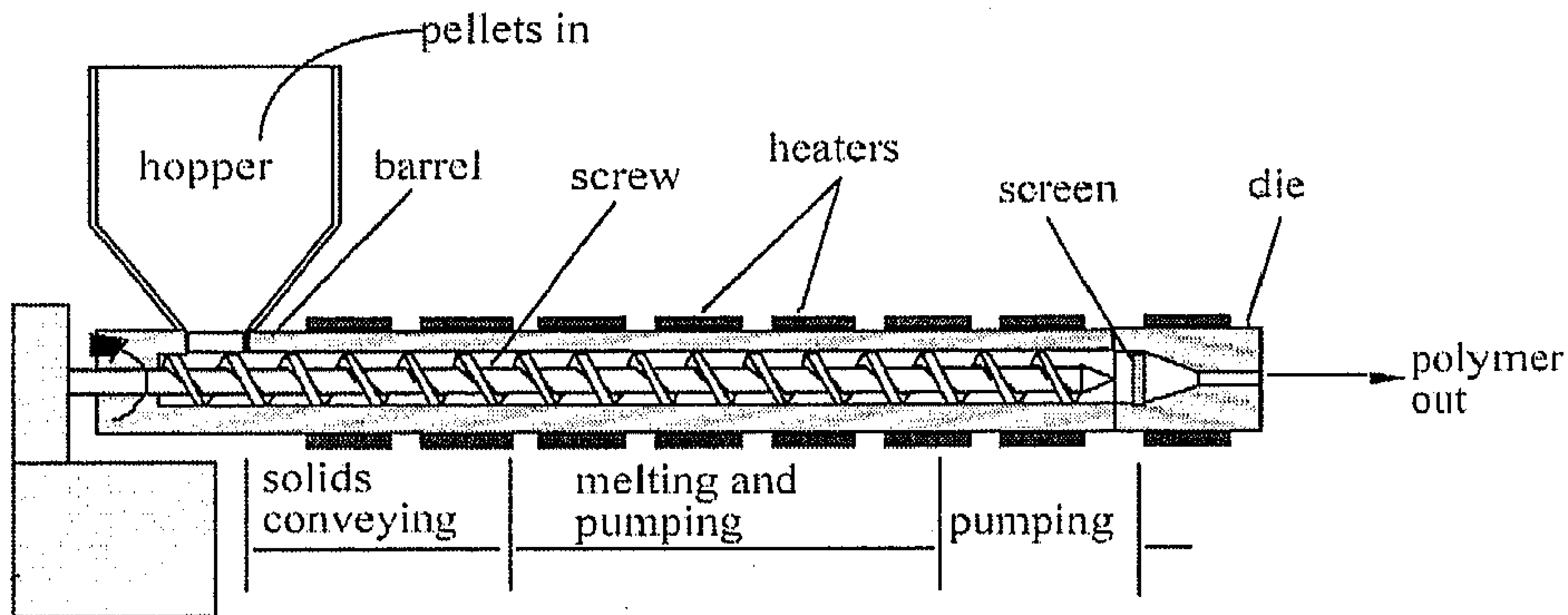
1 – قادوس التغذية

2 – اللولب الدوار ويوجد داخل ماسورة محاطة باسطوانة التسخين، ويمكن تقسيم طول اللولب الى 3 اجزاء هى:

- **قسم التغذية** وهو المتصل بالقادوس.
- **قسم الضغط** وهو الجزء الأوسط الذي يندفع فيه البلاستيك الملدن إلى الأمام.
- **قسم القياس** وهو الجزء الأخير من اللولب والمنتهى بمصفاة لمنع الشوائب من المرور للفونية.

- **اللقمة** وهى قالب معدنى قياسى الحجم حسب نوع المنتج.

وبخروج البلاستيك المنبثق من الماكينة يتم سحبه إلى وحدة اخرى ملحقة حيث يبرد متخذاً شكله النهائى. وتتلخص طريقة البثق فى تغذية المادة الثرموبلاستيكية وانتقالها عبر اللولب الدوار الساخن تحت ضغط عال خلال فتحة قياسية الحجم إلى (لقمة القالب) حيث يتم سحبها وتبريدها خارج الماكينة.



شكل (148) مخطط يوضح مقطع عرضى لماكينة بثق.

عملية البثق: 1 – يملأ القادوس بحبيبات المادة الثرموبلاستيكية.

2 – تلتقط الحبيبات بواسطة اللولب الدوار المحاط ببطانة مصلدة لاسطوانة البثق وتدفع للأمام وعلى طول اللولب الدوار وبإندفاع حبيبات البلاستيك إلى الأمام فإنها تسخن وتلين بتأثير العديد من العوامل مثل:

1 – السخانات الخارجية المحيطة بماسورة اللولب



2 – الحرارة الناتجة من إحتكاك الحبيبات مع جسم اللولب الدوار.

وفى أثناء حركة مواد البلاستيك المتلين بالحرارة على طول اللولب الدوار فإنها تمتزج فى صهير متجانس ومتماسك مع بعضه، أو مع المادة الملونة (فى حالة إضافة لون إليها) وهذا التجانس يمنع حدوث تموجات سطحية، أو عدم إنتظام المقطع للمنتج النهائى.

تدفع المادة المنصهرة تحت ضغط عال عبر رصة ترشيح (تمنع مرور الشوائب) إلى لقمة القالب. يخرج القطاع البلاستيكى المنبثق من اللقمة إلى وحدة التبريد ليتصلب متخذاً شكله النهائى بعد تقطيعه إلى الأطوال أو المساحات المطلوبة أو لفة على إسطوانات ذات أحجام وسعات معلومة.

بثق الشرائط والألواح المسطحة :

يتم عادة بثق الألواح المسطحة حوالى 6 سم، بينما يطلق إسم الشرائط على منتجات البثق ذات السمك أقل من 0.25 سم. ويستخدم نفس نظام البثق فى القطاعات الأخرى (كالقضبان والأنابيب) فى بثق الألواح والشرائط مع ملاحظة اختلاف لقمة القالب ومعدات الأستلام النهائى.

بثق طبقة الحماية البلاستيكية على المواد المختلفة:

يمكن إستخدام طريقة البثق فى تغطية المواد المختلفة بغشاء بلاستيكى واقى (أو للتجميل)، وذلك بضغط شرائط البلاستيك المنبثقة الساخنة من الماكينة مع المادة المطلوب تغطيتها بين بكرتين ضاغطتين، بحيث تكون مادة البلاستيك أسفل المادة الأخرى. ولاتحتاج هذة العملية إلى إضافة مادة لاصقة حيث يكون الضغط الواقع على شريط البلاستيك الساخن كافياً لألتحامة بالمادة المطلوب لصقة عليها بإستخدام شرائط ذات عرض قياس مناسب لسطح المادة المطلوب تغطيتها. ويمكننا تغليف مواد كالورق والملابس والرقائق المعدنية بإستخدام طريقة البثق.

الشرائط البلاستيكية متعددة الطبقات:

يمكننا الحصول على شرائط متعددة الطبقات(كل طبقة تختلف فى مادتها عن الأخرى بإستخدام عدة باثقات فى الماكينة الواحدة تصب جميعها فى لقمة القالب) وتسمى هذة الطريقة بالبثق الأسهامى. وتستخدم الباثقات المتعددة لبثق عدة مواد بلاستيكية مختلفة أو ألوان مختلفة(لمادة واحدة) فى لقمة القالب وبواسطة نظام متشعب. والتطبيق العملى لهذة الطريقة ينتج عنة

لفائف الأطعمة المانعة للرطوبة وأبخرة الغازات، وكذلك شفاطات المشروبات ذات اللونين، وزجاج السيارات الأمامى. ويتم أختيار نوعى البوليمر على أساس التكلفة الأقتصادية، أو بسبب الخواص الميكانيكية والفيزيائية المرغوبة لبعض البوليمرات والتى يراد إدخالها فى منتج واحد.

شرائط البثق بالنفخ: تستخدم هذة الطريقة نفس التقنية المستخدمة فى إنتاج الألواح، إلا أن لقمة القالب تكون على شكل تجويف أنبوبى يندفع خلالة تيار هوائى يمدد الشريط على شكل اسطوانى يسمى الفقاعة. وأثناء تصلب الفقاعة فإنها تضغط من الجانبين بين بكرتين لتكوين شريط مزدوج السمك. ولقد وجد عملياً أنة من الأفضل بثق واستلام الفقاعة من أسفل إلى أعلى ثم تسطيحها بين البكرتين وحملها إلى بكرة اللف. وتستخدم هذة الطريقة فى عمل لفات شرائط البلاستيك لأستخدامها فى تغطية الأجسام كبيرة الحجم نسبياً مثل الماكينات والسيارات وغيرها. ويمكن قطع الشريط على مسافات قصيرة ولحامها من إحدى نهايتيها لتعطى لنا الحقائب البلاستيكية.

البثق لتغطية الاسلاك: من أهم التطبيقات العملية لطريقة البثق هو تغطية الأسلاك المعدنية والكابلات بمادة بلاستيكية عازلة للكهرباء ومقاومة للتآكل والعوامل الجوية، وهى تماثل عملياُ بثق الأنابيب فى لقمة القالب حيث تستبدل بدليل متدرج (بالتناقص) يمر من خلالة السلك المعدنى المراد تغطيتة. وأثناء مرور المادة البلاستيكية الساخنة عبر لقمة القالب فإنها تحيط بالسلك المعدنى الساخن(تكون درجة حرارتة مماثلة لدرجة انصهار المادة البلاستيكية) ويخرج الأثنين كوحدة واحدة من لقمة القالب حيث يبردا. ويلف السلك أو الكابل على بكرات ذات أحجام وأطوال قياسية. ومن الراتنجات الشائع استخدامها فى تغطية الأسلاك والكابلات راتنج البولى إيثيلين وكلوريد البولى فينيل، كما يستخدم أحياناً راتنج السليكون للكابلات ذات المقاومة العالية للحرارة.

البثق لعمل الحبيبات والمركبات: تستخدم تقنيات البثق فى مصانع إنتاج المركبات الراتنجية وذلك لخلط وتلوين الحبيبات الراتنجية التى تباع إلى مصانع إنتاج المنتجات البلاستيكية النهائية. وغالباً تحتاج الراتنجات الأساسية إلى مواد اضافية لتناسب تطبيقات عملية محددة ذات مواصفات خاصة، أو قد تحتاج إلى التلوين بلون مطلوب، و يكون الأنتاج

المطلوب على شكل عصى أو حبيبات. وتضاف المواد الأضافية أو الألوان إلى الراتنج وتخلط جيداً لتكوين مزيج متجانس فى الحبيبات الناتجة، وبالطبع فإن لقمة القالب تصمم بحيث يخرج الراتنج منها على شكل حبال يتم تقطيعها إلى قطع صغيرة حبيبية الشكل لايتجاوز طولها 2 – 3 مم ثم تعبأ فى الأكياس وبذلك تكون جاهزة للتشغيل والتصنيع. ويجدر الأشارة إلى أن المصطلح المستخدم ويختلف شكل الحبيبات من الأسطوانى Master batch للدلالة على ملونات اللدائن إلى المكعب أو الكرات الصغيرة البيضاء أو الملونة حسب الطلب.

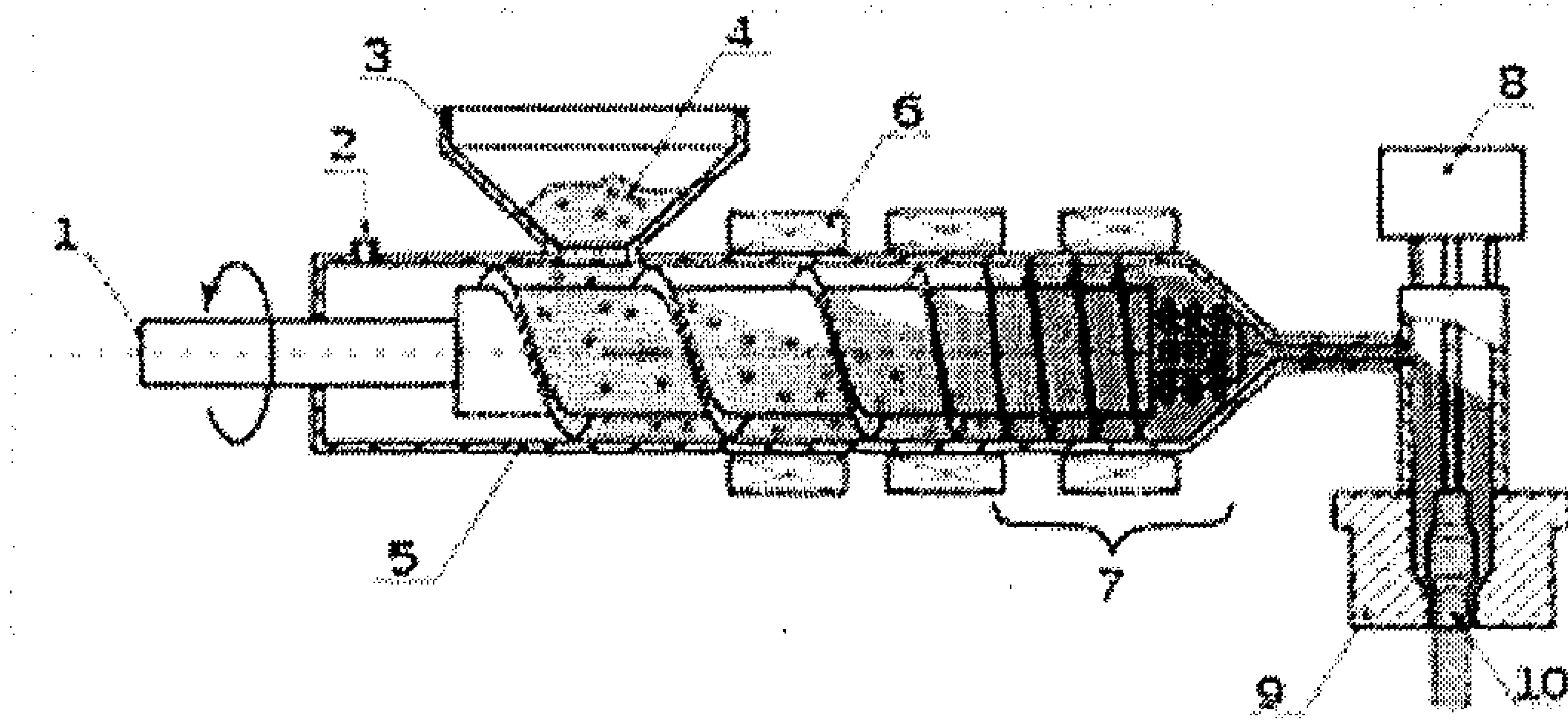
تشكيل البلاستيك بطريقة النفخ: تستخدم قوالب النفخ فى إنتاج الأجزاء البلاستيكية من البلاستيك المتلين بالحرارة. وتتبع هذة الطريقة مع معظم البوليمرات التى يمكن نفخ مصهورها كما فى حالة الزجاج، حيث تستخدم بكثرة لصناعة المنتجات المجوفة مثل القنانى والجراكن ولعب الأطفال والحاويات المختلفة وبعض أجزاء الأثاثات المنزلية. وتتضمن عملية التشكيل بالنفخ الخطوات التالية:

1 – تليين الراتنج بالتسخين وذلك بإستخدام باثق ودفع المصهور إلى لقمة القالب.

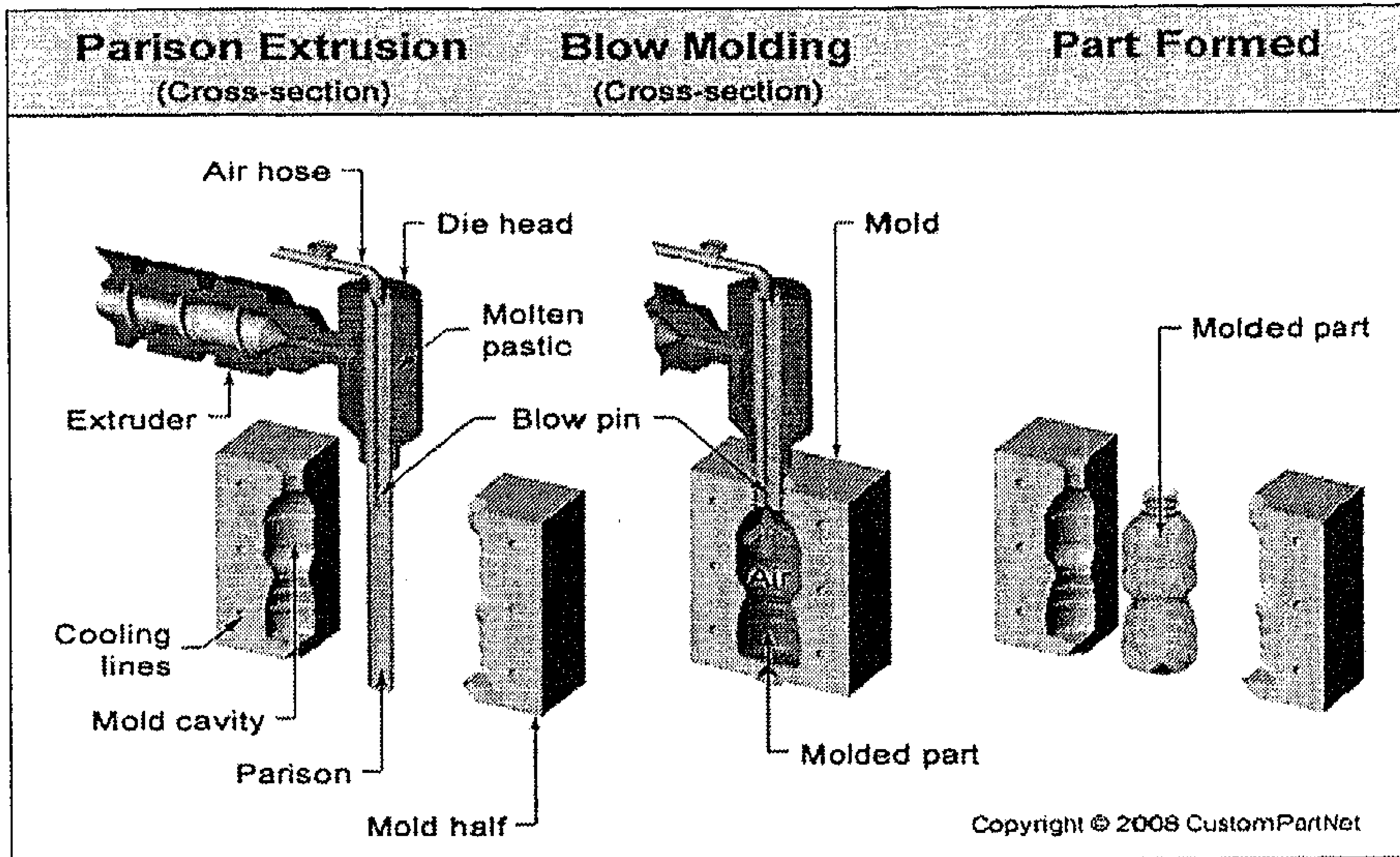
2 – تكوين الشكل الأولى (الباريزون) حتى يكون جاهزاً للدخول بين نصفى القالب.

3 – نفخ الأسطوانة داخل القالب بواسطة هواء مضغوط يقوم بفرد مادة الباريزون المنصهرة أمام جدران تجاويف القالب متخذة شكلة، وعند غلق نصفى القالب فإن الضغط الهيدروليكى المستخدم فى الأغلاق يقوم بثنى نهايتى أسطوانة الباريزون.

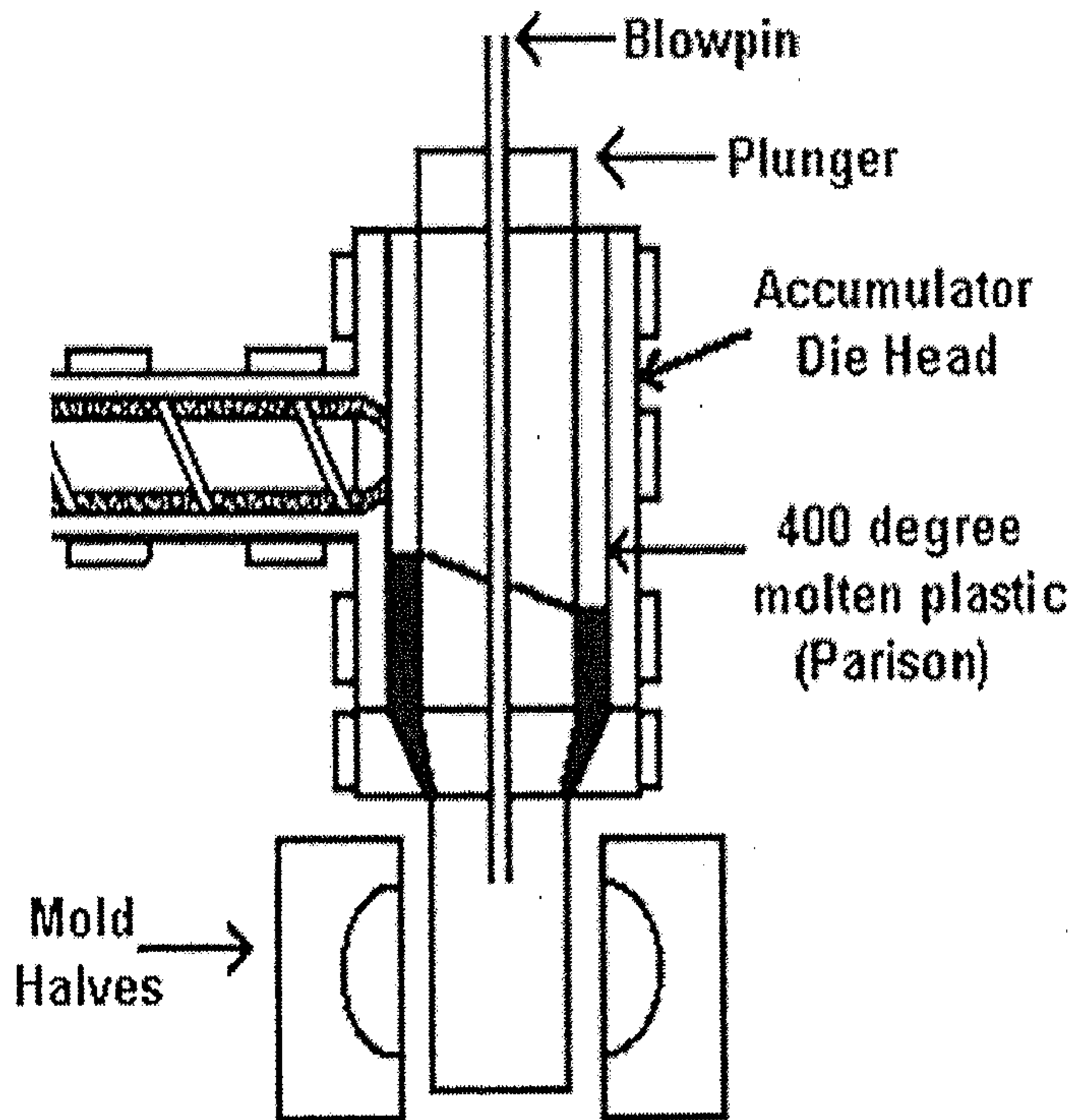
4 – بعد فترة زمنية محددة تكفى لتبريد المنتج ينفتح نصفى القالب ويسقط المنتج خارجاً من القالب.



شكل (149) مخطط (مقطع عرضى) لماكينة تشكيل بالنفخ

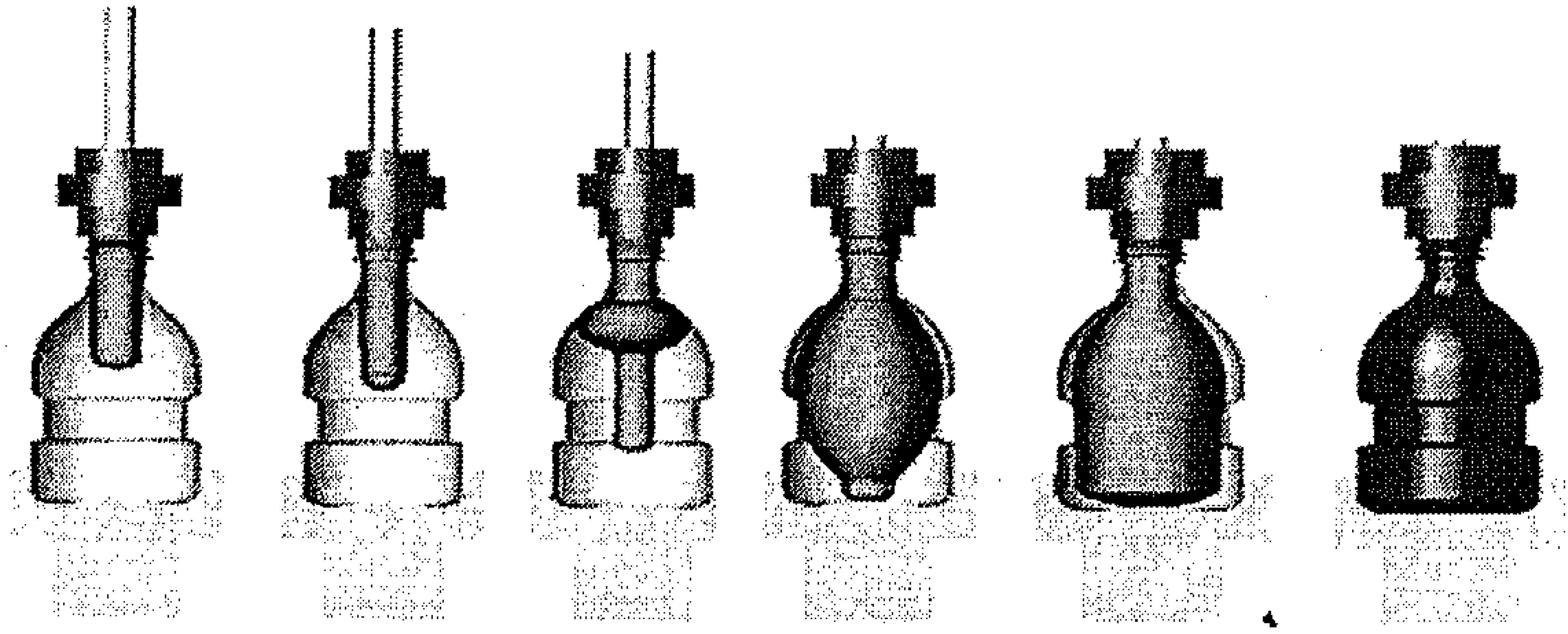


شكل (150) خطوات عملية التشكيل بالنفخ



شكل (151) مخطط يوضح مقطع عرضى لطريقة نزول الباريزون وأبرة النفخ.

عملية التشكيل بالنفخ مع الحقن: تختلف هذة العملية عن عملية النفخ العادية فى أن الباريزون يتم إنتاجة بواسطة الحقن. ويتم تثبيت الباريزون فى قالب حول خابور فى الوسط، ثم ينقل إلى قالب النفخ حيث يشد بين نصفية، وفى هذة المرحلة يدفع هواء مضغوط خلال الخابور الأوسط لفرد الباريزون على تجاويف القالب. وتتميز هذة العملية بأن المنتج النهائى لايحتاج إلى قطع الزوائد حيث أنة لم يتم عمل تثنية أصلاً قبل القالب، كما تعطى سطحاً أملساً متجانساً، وكذلك شكل العنق يكون مضبوطاً مما يعطى القدرة لتصنيع الحاويات ذات الأشكال الغير تقليدية بهذة الطريقة إلا أن تكلفة هذة الماكينات لاتزال عالية وذلك لضرورة وجود قالبين ومحطتين للقوالب، كما أن زمن المشوار فيها أطول من الماكينات العادية، كما توجد بعض القيود على حجم وشكل القالب المستخدم.



شكل (152) مخطط لطريقة التشكيل بالحقن والنفخ.

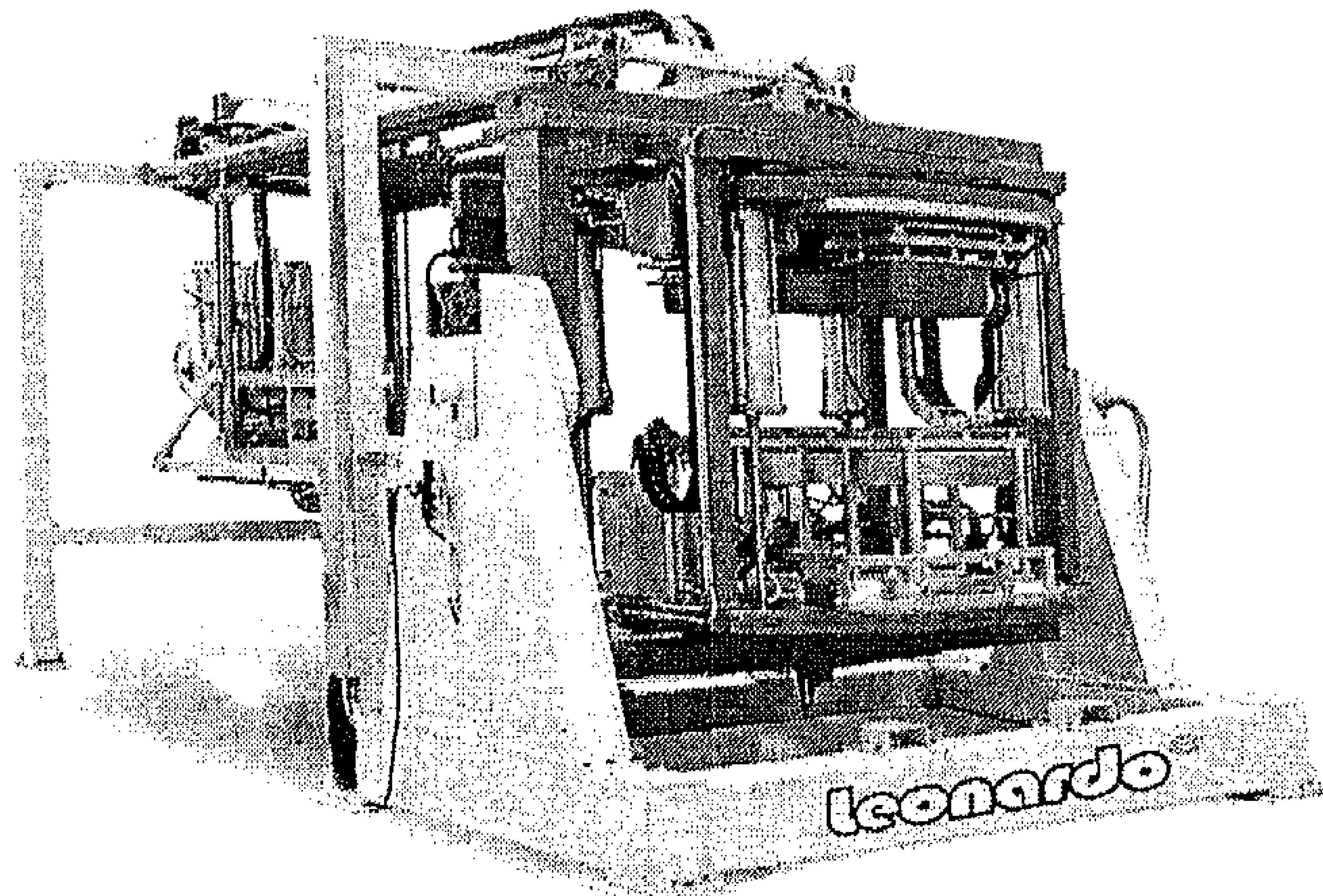
جدول (45) مزايا كل من طريقة القولبة بالنفخ والحقن وطريقة القولبة البثقية.

التشكيل بالنفخ والبثق Extrusion Blow Molding	التشكيل بالنفخ والحقن Injection Blow Molding
طاقة التصنيع أعلى نسبياً وخاصة للمنتجات الصغيرة والمتوسطة الحجم.	المنتجات النهائية لا تحتاج إلى تهذيب أو صقل والسيطرة على سمك وأبعاد المنتجات تكون أدق نسبياً.
عملية الأنتاج سريعة ومستمرة.	يمكن تشكيل منتجات عديمة التناظر.
تحتاج إلى قالب واحد بسيط نسبياً لكل قطعة.	هذة الطريقة أقل تبذيراً لمصهور البوليمر
تكاليف المعدات أقل	لاتحتاج إلى وحدة إعادة طحن مخلفات البوليمر.
يمكن صناعة منتجات قليلة التوتر.	يكون للمنتجات النهائية بعض الخصائص المرغوبة مثل اللمعان.
أنتشار المواد الملونة يكون أفضل.	تكلفة المعدات عالية.

ويوجد عوامل رئيسية فى التشكيل بالنفخ قسم منها متعلق بالخصائص التصنيعية والتشغيلية، والآخرى متعلقة بخواص القطعة المصنوعة بهذة الطريقة. فمن العوامل المتعلقة بالنوع الأول الخواص الأنسيابية لمصهور البوليمر، ودرجة حرارة القالب أو المصهور المناسبة، وفجوة التشكيل الأولى وكيفية تكوينة، وزمن الدورة الواحدة من القولبة الذى يعتمد أساساً على سرعة التبريد التى تحتاج إلى وقت طويل نسبياً مقارنة بالزمن الكلى للدورة الواحدة، الضغط الأنتفاخى. أما النوع الثانى من العوامل التى تتعلق بخواص المنتج فهى صلادة ومرونة المنتج والتى بدورها تعتمد على سمك القطعة ونوع البوليمر المختار لصناعتها مواصفاتها الضوئية مثل اللمعان والملمس الناعم وتجانس السمك ومدى الأنكماش الحاصل فيها نتيجة التبريد المفاجىء للمصهور والآثار المحددة لنصفى القالبparting line ومدى بروزها والذى يعتمد على جودة تصميم القالب.

التشكيل بواسطة القولبة الدورانية:

لقد أصبحت هذة الطريقة من طرق التصنيع ذات صيت كبير بالنسبة لتصنيع البولى أوليفينات وذلك للمزايا العديدة وأمكانية تصنيع منتجات كبيرة الحجم بتكاليف أقل بكثير من الطرق السابقة الذكر. وتتضمن هذة الطريقة وضع مسحوق البوليمر فى تجويف قالب بسيط يجرى مع تدوير القالب بالأتجاة الأفقى والعمودى حتى يتخذ مصهور البوليمر شكل القالب. وتستخدم هذه التقنية في صناعة كرات القدم والسلة ومساند الأذرع فى السيارات وألعاب الأطفال وبعض الأجزاء الصناعية التى نحتاج فيها إلى مرونة وصلابة المنتج.



شكل (153) صورة لماكينة تشكيل دورانى.

طريقة القولبة بالبلاستيزول :

البلاستيزول هو معلق من مخلوط راتنجات كلوريد البولى فينيل والعوامل المنشطة للتلدن (وهى المواد الكيميائية المضافة لتحسين التشغيل وتقليل التقصف) ، وهذا المخلوط يمكن تشكيله فى قوالب ، صبه أو تحويله إلى شرائط تحت تأثير الحرارة.

البلاستيزولات سوائل يتراوح قوامها بين قوام الماء وقوام السوائل الثقيلة فى درجة حرارة الغرفة (25 – 30 °م) ، وبتأثير الحرارة فان حبيبات الراتنج الدقيقة تنصهر وتتفاعل مع العوامل المنشطة للتلدن لتكوين مادة صلبة متينة ومرنة عند درجة 176 °م ، ويمكن تحويل البلاسيتزول من سائل إلى صلب دون تأثير الضغط حيث يتلاءم مع عمليات التشكيل فى قوالب أو عمليات التكسية باستخدام معدات بسيطة التكاليف. ولما كانت معظم البلاستيزول عبارة عن مواد صلبة فان الفاقد فى وزنها أثناء الأنصهار قليل ، ويمكن تشكيلها بالصب أو بالرش على الأسطح ، كما يمكن دفعها فى قوالب أو غمس القالب فى سائل بلاستيزولى. والبلاستيزولات مواد ذات مدى واسع من الألوان ودرجات متعددة من المرونة.

القولبة بالغمس DIP MOULDING:

تستخدم هذه التقنية فى تكسية الأجسام المختلفة أو جزء منها بطبقة ذات سمك معين من البلاستيك ، ويتم ذلك بغمس قالب ذكر ساخن فى سائل البلاستيزول حيث ينصهر البلاستيك على سطح القالب المنغمس متخذاً شكله وبعد ذلك ينزع المنتج من القالب ، ويمكن الأستغناء عن القالب واستخدام الجسم نفسه إذا كان المراد تكسيته كله بالبلاستيك كما فى شموع الأحتراق (البوجيهات) ألعاب الأطفال ، الأحذية ، محافظ النظارات ، مقابض الأدوات المختلفة ، صمامات تشغيل الآلات ، ومطبقيات تجفيف الصحون. وفى حالات الإنتاج الوفير كما فى الصناعة فان خط الإنتاج يشمل طلمبة تدفع بالسائل البلاستيزولى إلى خزان ساخن يتم فيه غمس القوالب أو الأشياء المطلوب تكسيتها بالبلاستيك ، ثم منطقة تبريد تتبعها محطة لنزع المنتج عن القالب الذكر اذا كان مطلوب إعادة تشغيله ، ويسخن القالب عادة إلى درجة حوالى 150 °م ليعطي سمك جدارى يتراوح مابين 0.3 – 0.15 سم ويغمس القالب في خزان البلاستيزول الساخن فترة ما بين 3 – 5 دقائق ثم يرفع ببطء ثم يوضع فى فرن درجة حرارته 150 °م لاستكمال صهر البلاستيزول لمدة تتراوح بين 5 – 15 دقيقة. ثم ينقل الى منطقة التبريد حيث

يرش بالماء العادى ثم ينزع المنتج عن القالب(فى حالة استخدام قالب معدنى) آما إذا كان المنتج يغطى كامل الجسم المنغمس فتعتبر منطقة التبريد هى نهاية المطاف له.

الغمس على البارد : يمكن تكسية الأجسام المختلفة بطبقة من البلاستيزول على البارد خاصة إذا كانت نوعية هذه الأجسام لا تتحمل الحرارة أو تتأثر بها تأثير سلبى وفي هذه الحالة لا تحتاج إلى فرن لاستكمال عملية التكسية ويكتفى بتيار هوائى جاف.

التكسية بالرش SPRAY COATING:

يستخدم رشاش البلاستيزول وذلك لعزل المواد ، عزل الصوت ، عمل طبقة حماية على الاجسام المعدنية . . . الخ . وتستخدم معدات للخدمات الشاقة خاصة لعملية الرش بالبلاستيزول ثم يدفع تيار من الهواء الساخن الجاف لاستكمال عملية تماسك وتصلب البلاستيزول على السطح المكسى. وتصلح هذه الطريقة لتغطية السطوح الكبيرة مثل جدران خزانات قاطرات السكك الحديدية، والجسم الخارجى لسيارات الركوب والتى تغطى بطبقة من بلاستيزول كلوريد البولى فينيل لعمل طبقة حامية ضد الصدأ والخدش.

القولبة بالتسييل SLUSH MOULDING:

هى إحدى وسائل تشكيل اللوالب اعتماداً على خاصية قدرة البلاستيزولات على التصلب الفورى بتأثير حرارى.

ويستخدم لذلك قالب ألومنيوم مجوف ساخن يملأ بالسائل البلاستيزولى الذي يتخذ شكلاً هلامياً فور ملامسته لجدران القالب ، ويبقى البلاستيزول داخل القالب الساخن فترة بين 3 – 5 دقائق حيث يتراكم مكوناً السمك الجدارى المطلوب، ثم يفرغ القالب من سائل البلاستيزول الزائد قبل أن يتصلب ، ثم يوضع القالب فى فرن تتراوح حرارته بين 177 – 205 °م لبضع دقائق حتى ينصهر الجدار البلاستيزولى المتكون على سطح القالب الداخلي ثم يبرد بالماء ويفتح القالب لإخراج المنتج. ويتم التحكم في سمك جدار المنتج حسب درجة حرارة القالب والمدة التى يمكثها السائل البلاستيزولى داخل القالب. وتستخدم تقنية القولبة بالتسييل فى صناعة الأجزاء المجوفة لعرائس الأطفال ، بصيلات الحقن الطبية، وكذلك ألعاب الأطفال المجوفة المرنة.

التشكيل الرغوى:

وهذه من الطرق المتعددة لإنتاج البلاستيك الإسفنجى وكل هذه التقنيات تتضمن إدخال غاز ساخن من راتينج البلاستيك ، حيث يتمدد هذا الأخير ويكون فقاعات داخل الراتنج حتى يبرد ، ويكون المنتج النهائى عبارة عن بلاستيك إسفنجى خفيف الوزن.

أما من أجل تقوية البلاستيك الإسفنجى فيقوم المصنعون بإضافة الراتينج مع تغيير الطريقة المستعملة فى التصنيع ، ويكون قوياً لأستعماله عازل فى المنازل وفى تغليف وتعبئة الوجبات السريعة ويكون ليناً لاستعماله فى المساند ووسادات الأثاث.

التشكيل الحرارى:

هى العملية الأقل تكلفة من حيث المال بالمقارنة مع العمليات الأخرى . وتتم بتثبيت رقائق البلاستيك فوق القالب وتسخينها حني تصبح لينة، ثم تقوم مضخة الهواء بامتصاص الرقائق اللينة إلي الأسفل حني تغطي جميع القالب وهكذا تبرد وتتصلد في أشكال وقوالب مختلفة. وأهم منتجاتها أحواض الأستحمام وقواعد الحمامات والرشاشات...الخ.

البلورات السائلة

liquid crystal

لم يعد أحد يعير إهتماماً يذكر للأحرف والأرقام التى تومض وتخبو بسرعة لا تتجاوز الأجزاء من الثانية على شاشات العرض وكأنها كتابة أشباح خفية. ومع أن العالم لم يعرف هذه الظاهرة إلا من زمن قريب ، فإن إتساع إنتشارها جعل منها أمراً عادياً بسرعة هائلة، حيث يستخدم ملايين البشر هذه التكنولوجيا يومياً فى مجالات عديدة: بشكل ساعات يدوية رقمية، أو حاسبات أو لوحات عدادات السيارات، أو ألعاب الجيب الكمبيوترية أو لوحات الأعلام عن المواعيد فى المطارات ومحطات السكك الحديدية... الخ. ومع ذلك، فإن كل هذا الذى نراه ليس إلا تطبيقات الجيل الأول من تكنولوجيا تمهد الطريق أمام ثورة وشيكة فى عالم التلفزيون. وقد أطلق العلماء إسم العرض بالبلورات السائلة Liquid Crystal Display على النظام الجديد للعرض الألكترونى للأحرف. ولهذا النظام تاريخ طويل وشاق. نعلم أن المواد فى الطبيعة تكون إما فى الحالة الصلبة أو السائلة أو الغازية. فالحالة الصلبة تكون فيها جزيئات المادة مرتبة باتجاه محدد وفى مواقع محددة بالنسبة لبعضها البعض

أى لا تتحرك. أما فى الحالة السائلة فإن جزيئاتها تكون فى حالة حركة مستمرة ولا يجمعها إتجاه ترتيب محدد. ولكن هناك بعض المواد تكون في حالة وسطية أى بين السائل والصلب حيث تحافظ جزيئات المادة فى هذه الحالة على إتجاه ترتيبها كما هو الحال فى جزيئات المادة الصلبة، ولكن فى نفس الوقت تتحرك مثل جزيئات الحالة السائلة، وهذا يعنى أن البلورات السائلة ليست حالة صلبة وليست حالة سائلة ولكن بين الحالتين معاً، ومن هنا جاءت التسمية بالبلورات السائلة. إذن فالبلورات السائلة هى طور وسط intermediate بين الحالة الصلبة البلورية المنتظمة، والحالة السائلة العادية غير المنتظمة. ولهذه المادة الغريبة صفة تتسم بالشذوذ، إذ أنها تنصهر فى حرارة تبلغ 145 درجة مئوية، ولكنها لا تصبح سائلاً لا لون له إلا عندما تصل الحرارة إلى 179 درجة مئوية، وفى هذه الحالة الوسيطة تكون المادة حليبيه غير شفافة. فهى مادة تسيل فى بعض الأتجاهات مثل السوائل ولكن فى بنيتها بعض الانتظام الذى يميز البلورات. كان الطبيب الألمانى رودلف فيرشوف أول من شاهد بالمجهر طور حالة سائلة بلورية. ففى عام 1853 اكتشف فيرشوف الميلين Myelin وهى المادة التى تتغمد الأعصاب لكنه لم يدرك فى حينه أنها بلورة سائلة. بقى الحال كذلك حتى النصف الثانى من القرن التاسع عشر، إذ تمكّن الفيزيائى الألمانى أوتو ليهمان الذى كان مهتماً بدراسة الأنصهار، من تعرف حالة الطور المتوسط. وبحلول عام 1889 كان ليهمان قد اشتهر بدراساته عن التبلور الذى كان يلاحظه بالمجهر. كان عالم النبات النمسوى فردريك راينيتزر يعمل فى ذلك الوقت على مادة اصطنعها أطلق عليها اسم بلورات الكولستيريل Cholesteryl، وقد لاحظ ظاهرة فريدة من نوعها فى أثناء تحديده درجة انصهار تلك البلورات البيضاء، فالمواد النقية تتحول من صلبة إلى سائلة عند درجة حرارة محددة تميز المادة النقية. وقد بدا لراينتزر أن لتلك المادة نقطتى انصهار، إذ انصهرت عند درجة الحرارة145.5°م5 لتشكل سائلاً عكراً، وبازدياد درجة الحرارة وبالتحديد عند الدرجة 178م5 صار السائل صافياً. وتحصل العملية المعاكسة عند تبريد السائل الصافى. قام ليهمان، بطلب من راينتزر، بفحص الطور العكر، أو ما يعرف الآن بالطور المتوسط me-ophase. فهذه المادة تتمتع بسيولة السوائل الحقيقية حتى إن بعضها أكثر حركية من الماء وتتميز فى الوقت نفسه بخاصة الانكسار المضاعف (المزدوج) birefringence مثل بعض البلورات. فهذه البلورات السائلة تسلك سلوك بعض البلورات الصلبة المنتظمة في توزع

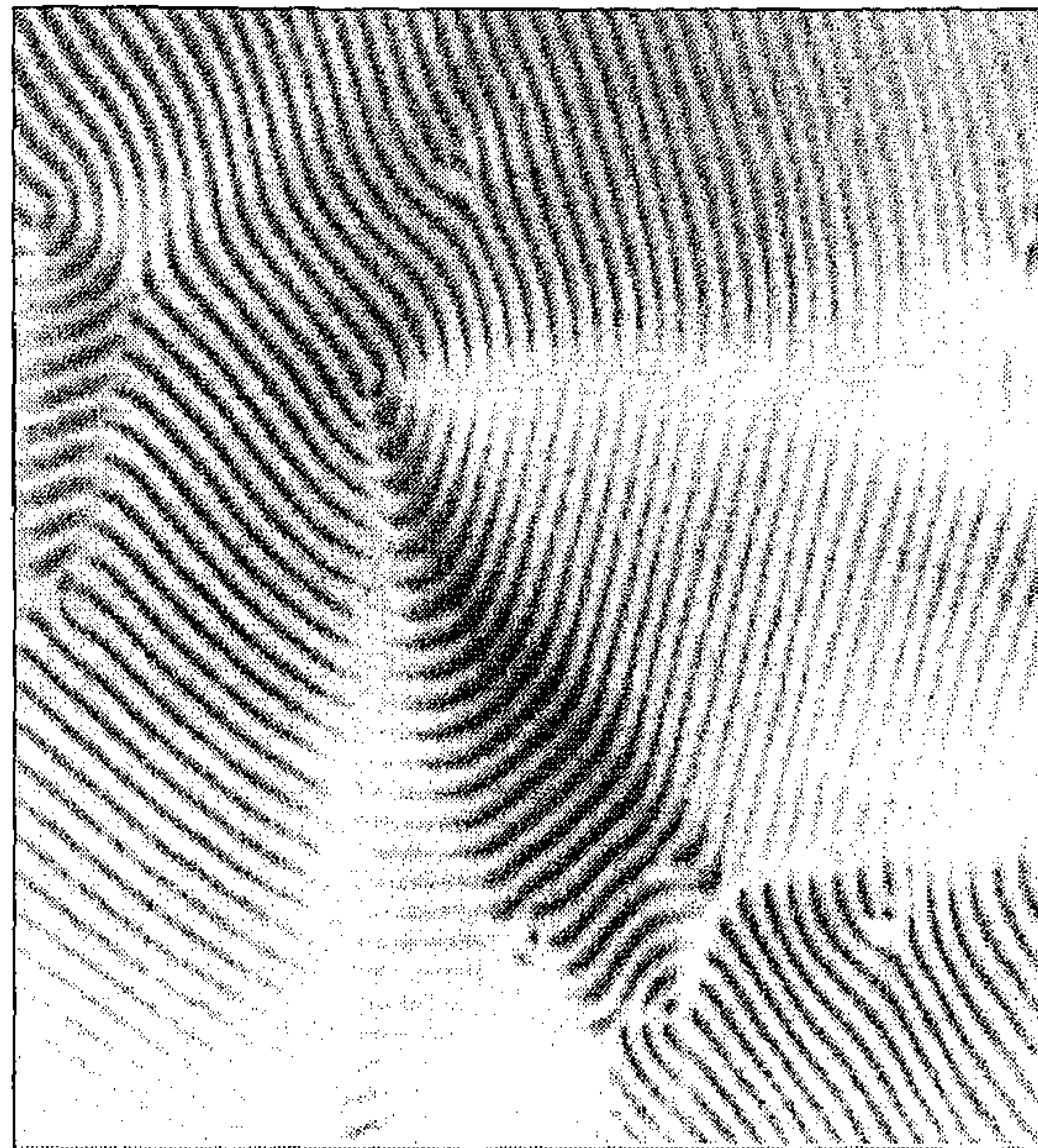
ذراتها عندما ينظر إليها من خلال المقطبات المتصالبة المستخدمة فى دراسة استقطاب الضوء. فبخلاف السائل العادى الذى كان سيبدو أسود اللون لدى النظر إليه من خلال المقطّب المتصالب، بدا الطور المتوسط هذا ملوناً بألوان بديعة. وفى أواخر آغسطس 1889 اقتنع ليهمان أنه كان يتعامل مع بلورات طرية مما دعاه إلى تسميتها البلورات السائلة وهو ما عرفت به منذ ذلك التاريخ، مما فجر خلافا عنيفا داخل الأوساط العلمية التى أظهرت إهتماماً فوريا بهذه الظاهرة. وسرعان ما راحت الصناعة الكيميائية الألمانية تعمل على استطلاع حقائق البلورات السائلة من دون أن تكون لديها أى فكرة واضحة عن الطريقة التى يمكن استعمالها بها. وكانت شركة ميرك التى تتخذ من دارمشتات مقراً لها هى الرائدة في هذا الميدان، إذ أنزلت ما أسمته بالبلورات السائلة والمائعة إلى الأسواق منذ عام 1904 وفى السنة نفسها نشر أوتوليهمان فى كارلسروه دراسة عن هذا اللغز، ولم تمض ثمانى سنوات إلا وبدأت مبادرة شركة ميرك تعطى ثمارها المربحة، وقد قامت هذه الشركة الرائدة فى عالم البلورات السائلة بدراسة خصائص عدة مئات من المواد البلورية السائلة. وفي عام 1968 اكتشف جورج هيلماير في مدينة برنستون الأمريكية أنه إذا ما تعرضت البلورات السائلة إلى شحنة كهربائية فإنها تكسر الضوء بشكل مغاير لذلك الذى تكسره فيها البلورات نفسها إذا لم تكن واقعة داخل حقل كهربائى، وكانت هذه ملاحظة شكلت نقطة إنطلاق عظيمة بالنسبة لفريق أبحاث شركة ميرك وكان هذا الفريق قد درس سلوك الجزيئات فى سلسلة كاملة من البلورات السائلة، وسرعان ما استطاع التحقق من ماهية المركبات التى تظهر خواص كسر الضوء التى اكتشفها هيلماير أكثر من غيرها. واستطاع الفريق كذلك بتوجيهه شحنة كهربائية إلى مناطق معينة ايجاد مناطق ضوء وعتمة متناقضة فيما بينها. وشكلت هذه الخطوة بداية ثورة البلورات السائلة التى يمكن توضيحها كما يلى:عندما تسخن المواد الصلبة أو معظمها فإن جزئياتها تعيد ترتيب نفسها بأنماط عشوائية، أما جزئيات البلورات السائلة الشبيهة بالعصيات فترتب نفسها على شكل مجموعات منتظمة عندما ترتفع الحرارة إلى درجة الانصهار وعلى العموم، فإن نمطاً واحداً من أنماط التشكل هذه يبدو مفيداً للعلم، أى عندما ترتب الجزيئات أنفسها طولياً بحيث تسمح لأشعة الضوء بالمرور من خلالها. وعندما تتعرض هذه الجزيئات لشحنة كهربائية فإنما تدور حول نفسها بمقدار تسعين درجة، وهذا يعنى إمكانية التحكم بدرجة نفاذ الضوء عبرها، مما يؤدى بالتيار الكهربائى إلى أنه ينتج تداعياً

سريعاً للضوء والعتمة فى مناطق على شاشة العرض. ويمكن للمرء أن يلاحظ هذه الظاهرة على شاشة الساعة الرقمية، مثلا حيث يكون كل رقم مكوناً من شريط النقاط المنفصلة إحداها عن الأخرى والمعرضة أفرادياً لشحنة كهربائية. وإذا كان التقدم الذى تحقق أخيراً فى ميدان الميكروالكترونيات قد جعل هذا ممكناً فإن فريق أبحاث شركة ميرك ما زال يعمل على تحسين نظام العرض الرقمى ، وقد قام بخلط مركبات جزيئية تتألف من 12أو 15 مادة مختلفة أو أكثر لهذا الغرض. وفى مطلع السبعينات عثر العالمان الألمانيان شتادت وهالفريش على طريقة لتحقيق الكمال فى هذا المجال إذ اكتشفا تقنية معقدة ومتطورة لفتل مجموعات أو تكتلات من البلورات السائلة، تماماً كما تفعل سيدة البيت عندما تعصر منشفة مبللة لتجفيفها. وعند كل نهاية من نهايتى مجموع الجزيئات تقوم مرشحات بصرية بصد كل تردد إلى أشعة الضوء بإستثناء ترددات معينة. مما يعزز التباين أو التناقض بين الضوء والعتمة. وأدى هذا الأختراع إلى فتح الطريق مباشرة أمام الجيل الثانى من العرض بالبلورات السائلة وهو الجيل الذى أصبح يمتلك اليوم درجة عالية من السرعة ومن إمكانية الأعتماد عليه، وخلال سنوات قليلة أنتجت شركة ميرك سلسلة جديدة من العارضات بالبلورات السائلة مستخدمة مركبات مؤلفة من مئات الجزيئات المفصلة على المقاس، وأنزلت هذه العارضات إلى الأسواق. وهناك شركات ألمانية أخرى تعمل الآن فى صناعة أنظمة عرض أكثر فأكثر تعقيداً وطموحاً، وقد أدت مشروعات ألمانية- يابانية مشتركة إلى إنتاج أجهزة مذهلة، مثل التلفزيونات التى لا تزيد فى حجمها عن حجم ساعة اليد، وإن كانت غير ملونة. وكذلك فقد تم تطوير مبرقة كاتبه (تلبرنتر) ذات عارض بالبلورات السائلة لرصد البث والأستقبال، ويمكن لهذا الجهاز أن يلحق بآلة طباعة عادية إذا كان المطلوب هو تأمين طباعة منتظمة. وكان آخر الأختراعات في الثمانينات فى مجال العارضات بالبلورات السائلة عبارة عن جهاز تلفزيون ملون غاية فى ضآلة الحجم أنتجته شركة سايكو اليابانية بالأعتماد على نظام لعرض الألوان حصلت عليه من شركة ميرك. كما تم أخيراً إطلاق برنامج واسع للأبحاث يهدف إلى العثور على المواد الكيميائية اللازمة للعرض الملون بواسطة البلورات السائلة، بإعتبار أنه قد تم فعلاً العثور على طريقة للحصول على عدد من الألوان، منها الأصفر والأحمر والأزرق والأخضر والبرتقالى، فإنه يمكن القول بأن إنتاج الألوان الأخرى الهامشية أصبح ممكناً. وكانت إحدى العقبات الرئيسية الأخرى هى مشكلة تنظيم الآلاف من

نقاط الصورة مرتبة فى صفوف أفقية وعمودية على شاشة كبيرة مسطحة. وكان التنظيم الأفرادى لهذه النقاط يعنى إضافة كمية هائلة من أسلاك الربط، ولكن إحدى المعالجات لتجاوز هذه المشكلة بدأت الآن بالبروز فيما يسمى بالتقنية التعاقبية multiplex technique التى تجعل من الممكن تنظيم ما يصل إلى 128 صفاً بإستخدام منفذ واحد. وبالمقارنة مع أنبوب الشعاع المهبطى فإن شاشة العرض بالبلورات السائلة تبدو مضغوطة إلى أقصى الحدود، إذ لا تتجاوز سمك الأصبع، كما أنها لا تحتاج إلى أكثر من تيار كهربائى لا يزيد عن جزء من الواط. وهذا كله يفتح الباب أمام توقع إمكانية أن تصبح شاشات العرض بالبلورات السائلة أجهزة منزلية في وقت أقصر مما يظن الكثيرون، ولا شك فى أن هناك مسافة من الطريق لا بد للتكنولوجيا من أن تقطعها قبل أن يبدأ إنتاج هذه الشاشات على نطاق واسع، ولكن الخبراء يؤكدون أن البلورات السائلة وشاشاتها هى تقنية تليفزيون المستقبل.

إن القوى الجزيئية التى تنتج منها حالات البلورات السائلة ضعيفة جداً فى بعض الأتجاهات، فهى لذلك تتأثر بتغير الضغط الميكانيكى، والحقول الكهربائية المغناطيسية ودرجة الحرارة، والوسط الكيميائى. ففى حين تترتب المحاور الجزيئية عشوائياً فى سائل مؤلف من جزيئات غير متناظرة، نجد أن هنالك نوعاً أخر من الاصطفاف alignment فى البلورات السائلة.

وقد بيّن دانيال فورلاندر من جامعة هالى بألمانية عام 1924 أن شكل جزيئات بعض المواد ذات الأطوار البلورية السائلة عصوية وليس كروياً كما كان المعهود. ويمكن لهذه الجزيئات، إلى جانب ترتبها المكانى، أن تتوجه جميعها إلى جهة واحدة ويسمى هذا الترتب التوجهى orientational. وعندما تنصهر بلورة عادية، تتغلب الطاقة الحرارية على القوى الجزيئية فتنكسر بنيتها ويتخرب ترتبها المكانى، لكنها قد تحافظ على ترتيبها التوجهى. وهذا ما رآه رانيتزر عندما انصهرت بلورات بنزوات الكولستريل وأعطت السائل العكر. فالطور الناتج يتألف من جزيئات مصفوفة متوازية فيما بينها بعض الشيء، ولكنها مع ذلك موزعة عشوائياً فى الفراغ ويمتد الترتب التوجهى عبر ملايين الجزيئات ويسمى اتجاه الترتب هذا الموجِّه director.

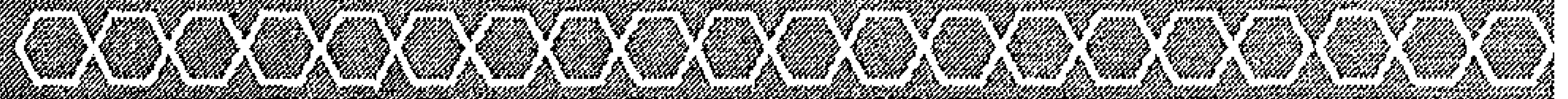


شكل رقم (154)

يظهر تحت المجهر الأستقطابى البلورات السائلة نسجاً جميلة تمثل بنية مثل البنية الكوليسترولية.

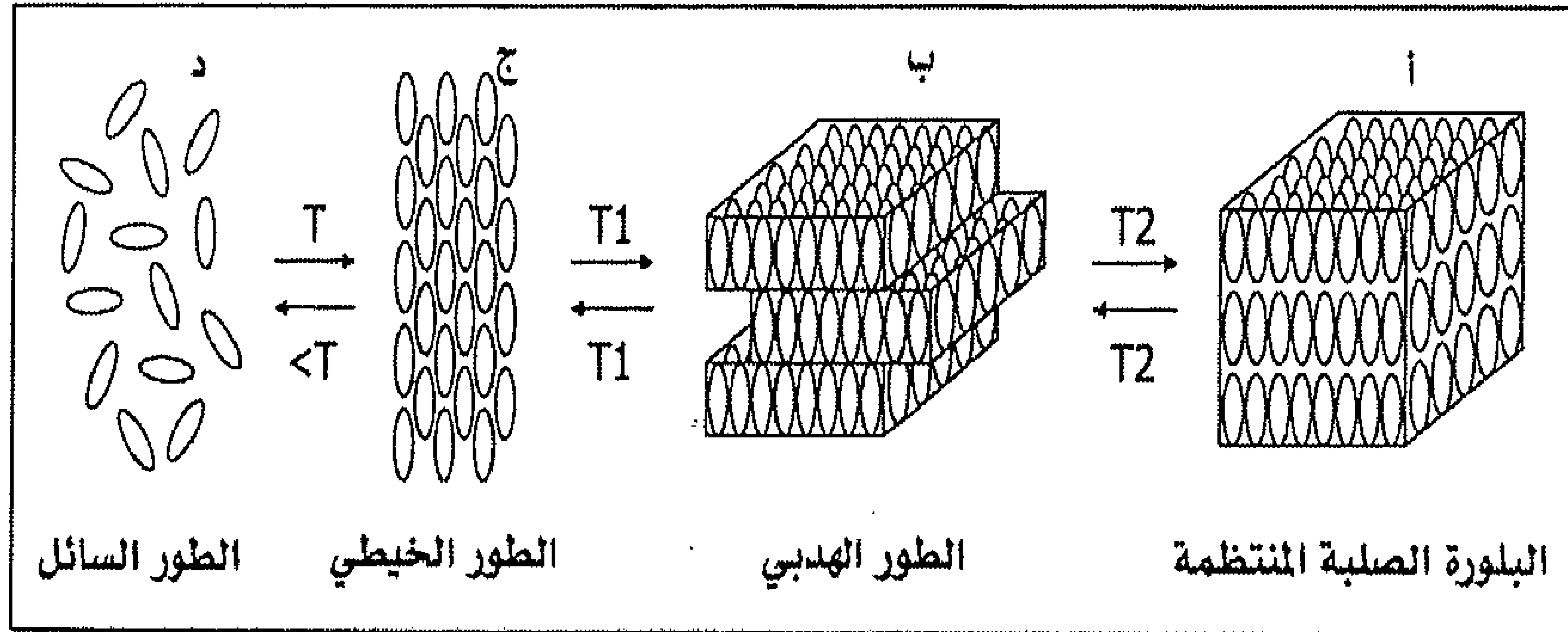
وغياب الترتب المكانى يعنى أنه يجب أن يكون سائلاً ولكن الترتب التوجهى يقتضى أن تكون بعض خواصه الفيزيائية، مثل قرينة الانكسار، متغيرة بحسب الأتجاه الذى تتم وفقه القياسات بالنسبة للموجّه، ولذلك يبدو الطور بأهداب ملونة لدى النظر إليه من خلال المقطب المتصالب. ومع الأستمرار فى التسخين يصل الطور إلى درجة حرارة يتلاشى عندها الترتب التوجهى وينتج سائل عادى. تقابل درجة الحرارة هذه الأنتقال من السائل العكر إلى السائل الصافى، و كثيراً ما يطلق عليها اسم درجة حرارة الصفاء، لدى تبريد السائل الناتج يحصل العكس تماماً. ويمكن بإخضاع السائل العكر لفعل موجِّه، إما لحقل مغناطيسى، وإما بضغطه بين رقائق زجاجية نظيفة تماماً فإنه يغدو صافياً تماماً وشفافاً. تكون جزيئات البلورات السائلة عادة جزيئات عضوية كبيرة نوعاً ما، مثل جزيئة مركب بارا أزوكسى أنيزول p.azoxyanisol





الذى يتميز بدرجة حرارة توازن بين صلب ـ سائل عكر عند 116°م[5] وبدرجة حرارة توازن سائل عكر ـ سائل نقى متماثل الخواص عند 134°م[5]. تصنف البلورات السائلة فى ثلاثة أنواع رئيسية: الهُدبية smectic، والخيطية nematic، والكوليستيرية cholesteric.

البلورات السائلة الهدبية: وهى تتألف من طبقات مسطحة من جزيئات لها شكل السيجار ومحاورها الطولية متوازية. وسمك الطبقة يساوى طول جزىء واحد أو جزيئين (أى من رتبة عشرات الأنجستروم). والجزيئات فى الطبقة الواحدة قد تكون مرتبة أو عشوائية بحسب طبيعة المادة. وتنزلق الطبقات بعضها فوق بعض بحرية. ولكن الجزيئات في الطبقة الواحدة تبقى موجّهة ولا تتحرك فيما بين الطبقات ولكن تتحرك داخلها. وقد اشتق اسمها من الأصل اليونانى smectos وتعنى صابون.



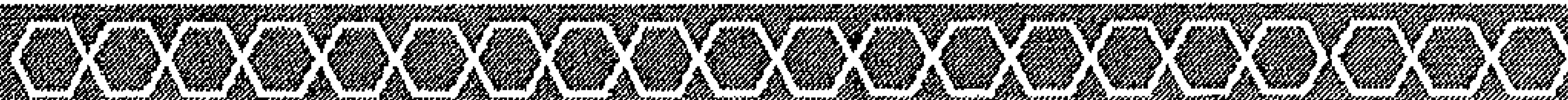
شكل رقم (155) مخطط يوضح أنماط البلورات السائلة

أ- بلورة صلبة منتظمة يمكن أن تصير فى الطور الهدبى (ب) ثم تصير فى الطور الخيطى(ج) أما الطور السائل (د) فهو غير منتظم كلياً

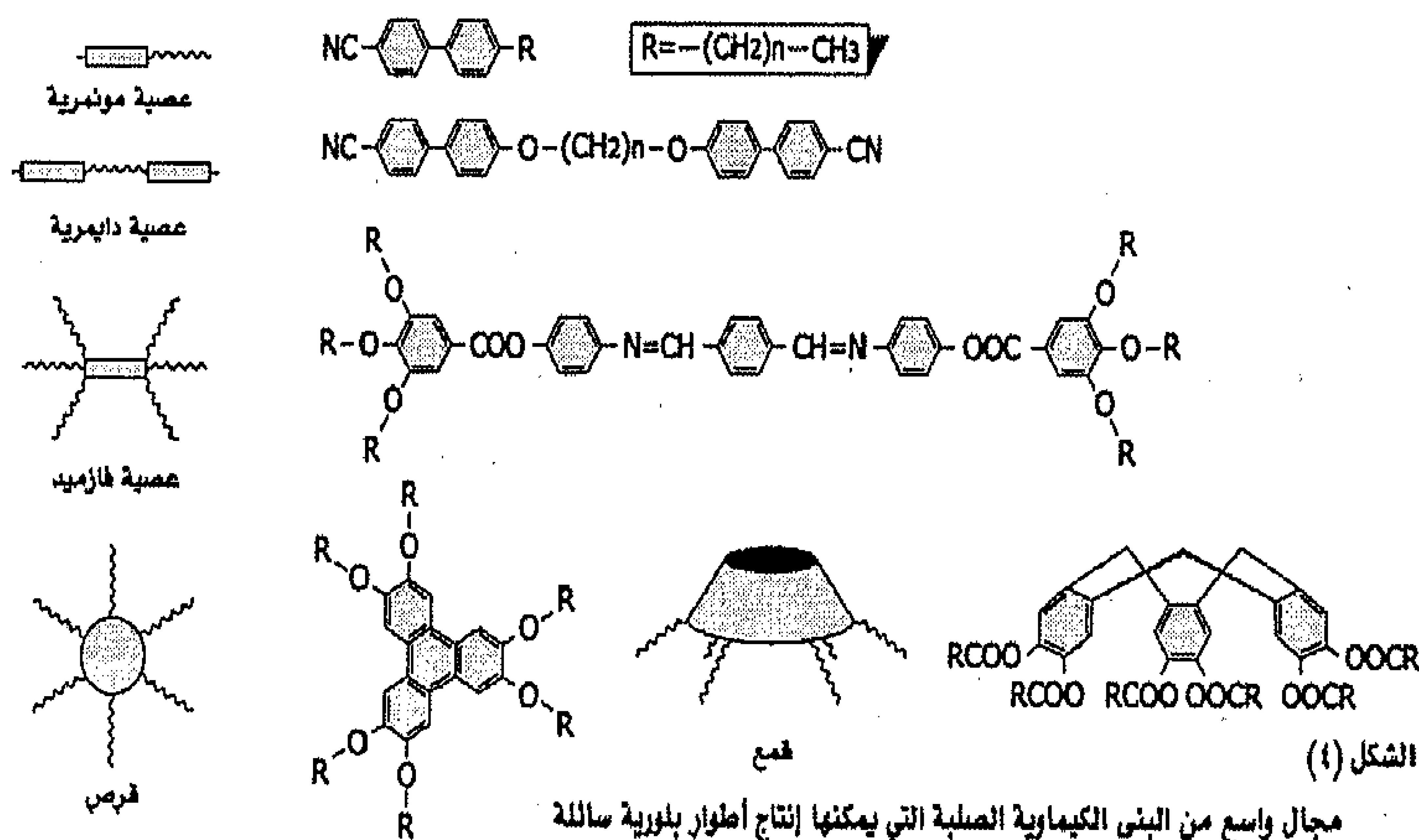
تكون الجزيئات عمودية على مستوى الطبقات، وهذه هى أكثر الحالات شيوعاً في الطور الهدبي من النوع A. أما فى الطور الهدبى من النوع C فإن الجزيئات تكون مائلة على الطبقات. وتنتقل بعض المواد بين الطورين A وC. ويتم الأنتقال من طور إلى آخر عند درجة حرارة انتقالية محددة جداً. وتعطى البلورات السائلة الهدبية ألواناً جميلة بتسليط الضوء المستقطب عليها. والظواهر الضوئية الناجمة عن المقطبات المتصالبة تتفق وتلك الناجمة عن البلورة الصلبة أحادية المحور.

البلورات السائلة الخيطية: يكون الأنتظام فى هذا النوع من الأطوار الوسط أقل منه فى حالة الطور الهدبى ويكون الطور الخيطى أكثر سيولة. تبقى محاور الجزيئات الطولية متوازيةً ولكنها غير منفصلة فى طبقات، والتهيج الحرارى يجعل الجزيئات تهتز حول اتجاه وسطى. وهى تسلك سلوك عيدان تنظيف الأسنان فى علبتها، فهى تستمر فى توجهها ولكنها تكون حرة الحركة فى أى اتجاه. والمواد الخيطية تصطف عندما تخضع إلى فعل حقل كهربائى أو مغناطيسى، وينتج من ذلك خواص مميزة كأن تتحول كهربائياً من سائل صاف إلى عكر. وهذه الصفة غير العادية تفيد فى تطبيقات تقنية خاصة مثل أجهزة عرض الصور image display system.

البلورات السائلة الكولستيرية: تظهر هذه الحالة عند رفع درجة الحرارة، إما بدءاً من الطور البلورى وإما من الطور الهدبى، ولكن ليس من الطور الخيطى. يمكن مقارنة اللزوجة الضعيفة، وانتشار الضوء فى هذا الطور مع ما يماثلهما فى الطور الخيطى. وتتألف هذه البلورات من طبقات رقيقة يساوى سمك الطبقة فيها طول جزىء واحد. وتترتب الجزيئات لتكون محاورها الطولية فى مستوى الطبقة وتكون هذه المحاور متوازية بعضها مع بعض فى الطبقة الواحدة، أى لها بنية خيطية ذات بعدين فى الطبقة الواحدة مع بعض الأختلافات الطفيفة فى الاتجاهات من طبقة إلى أخرى. وينزاح فيها توجه المحور بانتظام لدى الانتقال من طبقة إلى الطبقة التى تليها. وتكون المسافة المقيسة عمودياً على الطبقات، التى ينزاح عبرها إتجاه الصفوف بـ 360 درجة من مرتبة أطوال أمواج الضوء المرئي. وهذا يعني أن طول موجة الضوء الذى يعكسه هذا الطور الكولستيرى يعتمد على عدد الخيوط فى طور معين، بالطريقة نفسها التى يتحكم فيها عدد الخطوط فى طول معين لشبكة الأنعراج فى أطوال الموجة المنعكسة. ويطلق على هذا النوع من البلورات السائلة إسم الأطوار اللولبية الخيطية. ويكون للبلورات السائلة الكولستيرية ألوان قوس قزح الزاهية نتيجة للانعكاس الضوئى القوى. وتتعلق شدة الفتل واللون المنعكس، على وجه بالغ الحساسية، بدرجة الحرارة، ولهذا أصبحت البلورات السائلة تستخدم لقياس درجة حرارة السطوح والبشرة skin. وتأتى تسمية الكولستيرية من حقيقة أن كثيراً من مشتقات الكولستيرول (وليس الكولستيرول نفسه) هى من هذا النوع من البلورات السائلة. تبيّن فيما بعد أن الجزيئات ذات الأشكال غير العضوية تعطى أيضاً أطواراً



بلورية سائلة. وقد تمكن فورلاندر من إصطناع جزيئات بلورية سائلة بشكل حرف T وأخرى بشكل حرف U. كما اكتشف الفيزيائى الهندى شاندرا سيخار عام 1978 البلورات القرصية، وكما يدل عليه اسمها، فهى جزيئات بشكل أقراص، تبدو وهى في حالتها البلورية السائلة، مكدسة الواحدة فوق الأخرى على شكل رزمة من الصحون، ثم تُرتَّب هذه الأكداس نفسها بعضها بجانب بعض فى شبكة مسدسة ثنائية البعد. ولما كان الطور شبيهاً بالسائل، فإن أكداس الجزيئات تستمر فى انزلاقها. واكتشف الباحثون جزيئات بلورات سائلة ذات أشكال تشبه الفسميديات من الحشرات المستقيمات الأجنحة phasmide، وأخرى تشبه ذنب السنونو تدعى نصف الفسميد hemi phasmide، وسيكون لهذه البنى الجديدة بدون شك مواصفات غير عادية. وفي عام 1968 اكتشف جورج هيلماير فى مدينة برنستون الأمريكية أنه إذا ما تعرضت البلورات السائلة إلى شحنة كهربائية فإنها تكسر الضوء بشكل مغاير لذلك الذى تكسره فيها البلورات نفسها إذا لم تكن واقعة داخل حقل كهربائى، وكانت هذه ملاحظة شكلت نقطة إنطلاق عظيمة بالنسبة لفريق أبحاث شركة ميرك. وكان هذا الفريق قد درس سلوك الجزيئات فى سلسلة كاملة من البلورات السائلة، وسرعان ما استطاع التحقق من ماهية المركبات التى تظهر خواص كسر الضوء التى اكتشفها هيلماير أكثر من غيرها. واستطاع الفريق كذلك بتوجيهه شحنة كهربائية إلى مناطق معينة إيجاد مناطق ضوء وعتمة متناقضة فيما بينها. وشكلت هذه الخطوة بداية ثورة البلورات السائلة.



شكل (156)

فعل الحقول الخارجية: تتعلق الخواص الفيزيائية فى البلورات السائلة باتجاه المحور الموجّه، إذ إنها تختلف فى الاتجاه الموازى له عنها فى الأتجاه العمودى عليه. وإن ما يجعل البلورات السائلة مثيرة للاهتمام هو استجابتها لتأثير الضوء والحقل المطبق. تختلف قرينة الانكسار فى بعض المواد، وبحسب ترتيب ذراتها وجزيئاتها، وتأخذ سرعة الضوء عندئذ إحدى قيمتين محتملتين، وذلك بحسب استقطاب الضوء بالنسبة للبلورة. وإن عدم التساوى بين قرينتى الأنكسار (الأنكسار المضاعف) له تأثير مدوِّر للضوء المستقطب فى المستوى ومن ثم يسمح بمرور الضوء عبر المقطب المتصالب الأمر الذى ينتج منه أشكال بألوان بديعة. بيّن الفيزيائى الفرنسى شارل موجن منذ عام 1911 الفعل الموجِّه لحقل مغناطيسى، بوضع مادة خيطية تحت تأثير مغناطيسى كهربائى. إذ أصبح السائل العكر صافياً تقريباً تحت تأثير حقل مغنطيسى من رتبة 10000 جاوس ويسلك ضوئياً سلوك بلورة أحادية المحور يتجه فيها المحور الضوئى باتجاه الحقل. أما فعل الحقل الكهربائي فهو أكثر تعقيداً، إذ إنه يرتبط بتباين خواص ثابت العزل الكهربائى الساكن، وبالتالي بقرينة الانكسار، وباتجاه استطالة الجزىء. ويكون ثابت العزل هذا أصغر بكثير من ثابت العزل المقيس فيما لو كان الاتجاه عمودياً على هذه الأستطالة. ويتميز هذا النوع من البوليمرات التى تتكون سلسلتها من ارتباطات حلقات عطرية مثل حلقات البنزين (كما فى البولى أستر والبولى أميد) أو حلقات غير متجانسة مثل حلقات الإيميدات بأن لها درجة عالية جداً من التبلور. وهذا التبلور هو السبب وراء مقاومتها العالية للتسخين. وفى نفس الوقت فإن درجة التبلور العالية لهذة البوليمرات جعلها تتميز بخواص البلورات السائلة لأنها تحتفظ بالشكل البلورى حتى بعد انصهارها إلى الحالة السائلة(ولمدى معين من درجات الحرارة بعد درجة الأنصهار)، ومثل هذة البوليمرات وغيرها والتى أستنبطت بصفات البلورات السائلة أصبح لها الكثير من التطبيقات العملية نظراً لأن لها خواص مضيئة وكهربائية متميزة.

تطبيقات البلورات السائلة: تستخدم البلورات السائلة في تطبيقات متعددة ومتنوعة تعتمد على خواصها الميكانيكية والحرارية والكهربائية والضوئية:

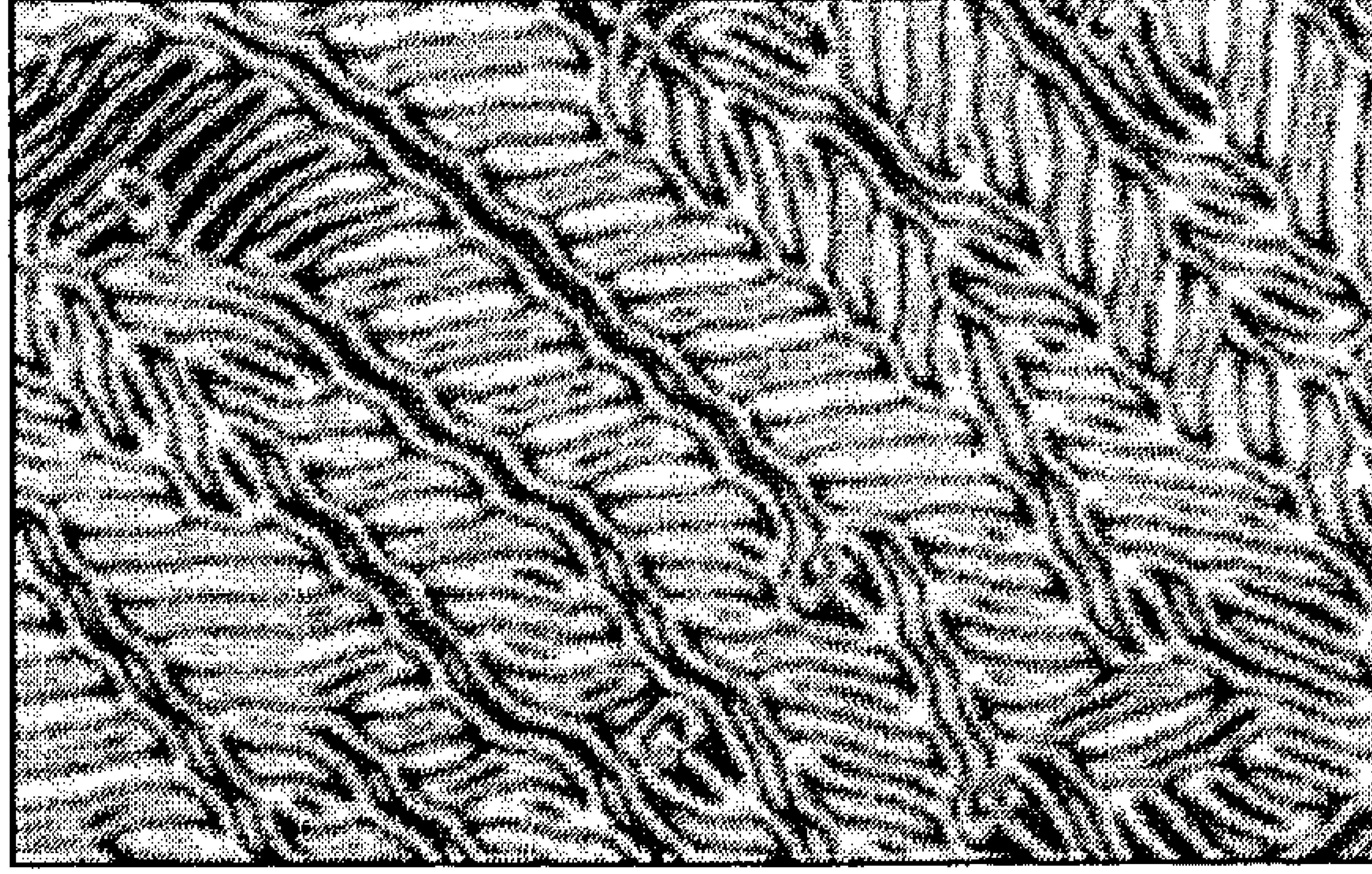
- فالصابونيات (أو خافضات التوتر السطحى) تستخدم فى مجال استخراج النفط: فعند النضوب الجزئى لبئر نفط، فإن القسم الأعظم المتبقى فى الصخور المسامية يمكن دفعه بضخ كميات كبيرة إلى البئر من مزيج خافض للتوتر السطحى بالماء.

- **فى المجال الطبى:** تستخدم مواد بلورية سائلة لتغليف العقاقير التي يمكن أن تتلفها الأنزيمات فى أثناء مرورها فى الجهاز الهضمى عندما تؤخذ عن طريق الفم، وعند وصول العقار المغلف إلى المكان اللازم عبر الجسم، تنحل المادة البلورية السائلة فيه محررة العقار.
- أما أكثر التطبيقات أهمية فهى ترتكز إلى اللاتناحى الضوئى الشديد في البلورات السائلة (يراوح الفرق D n بين قرينتى الانكسار وفق اتجاهين مختلفين، بين 0.05 و0.25). ويقوم الترتب في هذه البلورات على أساس من التوازن القلق للقوى بين الجزيئات، فيمكن لتأثير خارجى مهما كان ضعيفاً كحقل كهربائي ضعيف مثلاً، أن يؤدى إلى تغيرات بالغة فى خواصها العينية. ينتج من ذلك أن إعادة توجيه الجزيئات أو تغيير اتجاهها (لتصبح بجهة الحقل الكهربائى مثلاً) يولد تغيراً كبيراً في الانكسار المضاعف والأمتصاص والأنعكاس والتبعثر الضوئى. من هذه التطبيقات شاشات أجهزة تلفزيونية خاصة وشاشات الحواسيب وشاشات الآلات الحاسبة الجيبية (L.C.D Liquid Crystal Disolay) التى تتميز برقتها وصغر حجمها. وهذا عائد إلى الاستعاضة عن أنبوب الأشعة المهبطية بطبقة رقيقة من بلورة سائلة موضوعة بين طبقتين ركيزتين لهما مسريان إلكترونيان مهمتهما صف جزيئات البلورة السائلة. والمعروف أن الحجم الكبير للتلفزيون التقليدى مرتبط بوجود هذا الأنبوب المهبطى الذى يتألف من مدفع إلكترونى وجملة عدسات إلكترونية، وجملة حارفة أفقياً وشاقولياً. ولا تتوقف أهمية هذا النوع من التطبيقات على مسألة الحجم فقط، بل هناك ما هو أهم من ذلك بكثير وهو عدم الحاجة إلى استطاعات عالية. يحتاج جهاز نموذجى يستخدم البلورات السائلة إلى ميكرو واط واحد بالسم2 من مساحة العرض الفعالة وهى لا تزيد على 0.002 % من الأستطاعة المطلوبة فى الجهاز الذى يستخدم الترتيبات التقليدية. وسبب ذلك أن الجهاز الأول يعدل الضوء المحيط بدلاً من أن يصدر ضوءة الخاص. هناك تطبيقات أخرى كثيرة، فالكفلر Kevlar مثلاً (وهو بلورة سائلة بوليميرية فى طورها الصلب) ينافس الفولاذ فى استخدامات شتى منها تدريع العربات وصناعة الكابلات وغيرها. وإن فهم خواص البلورات السائلة سيسهم فى الدراسات البيولوجية لأن بعض أطوارها (مثل الطور الكولستيرولى) يدخل فى تركيب بعض مكونات المادة الحية (مثل الحامض النووى DNA فى الطحالب).

فكرة عمل شاشات البلورات السائلة LCD: إذاً هل يمكن أن نعتبر أن البلورات السائلة تتصرف مثل المواد الصلبة أو المواد السائلة؟ فى الحقيقة أن البلورات السائلة أقرب إلى المواد السائلة منها إلى المواد الصلبة. باعتبار أن ارتفاع بسيط فى الحرارة يحولها الى سائل. ولهذا فإن البلورات السائلة حساسة للتغيرات فى درجات الحرارة. وتعتبر شاشات العرض الوسيلة التى تمكن الانسان من الأستفادة من التكنولوجيا. و نقصد بشاشات العرض هنا الشاشات بمختلف أنواعها فهناك الشاشات التى تعتمد على أى شعاع الكترونى أو الشاشات التى تعتمد على شاشات البلازما. وكل نوع من هذه الأنواع له فكرة عمل فيزيائية مختلفة . ولهذا فإن شاشات العرض تحيط بنا من كل جانب وتدخل فى تركيب العديد من الأجهزة الإلكترونية وتكون بأحجام صغيرة مثل شاشات الساعات أو شاشات السى دى أوالتليفون المحمول ،وقد تكون بأحجام كبيرة مثل شاشات أجهزة الكمبيوتر المحمول أو شاشات التلفزيون التى يصل حجمها إلى 60 بوصة. تتنوع أحجام شاشات البلورات السائلة وتميزها بصغر سمكها ساهم على انتشارها بشكل كبير وجعلها تدخل فى العديد من التطبيقات التكنولوجية.

أنواع البلورات السائلة:

كما يوجد العديد من المواد السائلة أو العديد من المواد الصلبة، فإن هناك العديد من أنواع البلورات السائلة، تتواجد البلورات السائلة في عدة اطوار مختلفة تعتمد على درجة الحرارة وطبيعة المواد التى تصنع منها ،والنوع المخصص لصناعة الشاشات هو من الطور الدوار او المتحرك nematic phase، ويمتاز هذا الطور فى أن البلورات السائلة تتأثر بالتيار الكهربى. وهناك نوع محدد من البلورات السائلة ذات الطور الدوار يستخدم فى شاشات العرض هو الطور الدوار الملتوى twisted nematicsويرمز له بالرمز TN. وعندما تتعرض البلورات ذات الطور الدوار الملتوى إلى تيار كهربى فإنها تصبح غير ملتوية. وتعتمد درجة الإلتواء على شدة التيار الكهربى. تستخدم تكنولوجيا شاشات البلورات السائلة هذه الخاصية (خاصية الإلتواء) فى التحكم في مرور الضوء خلالها.



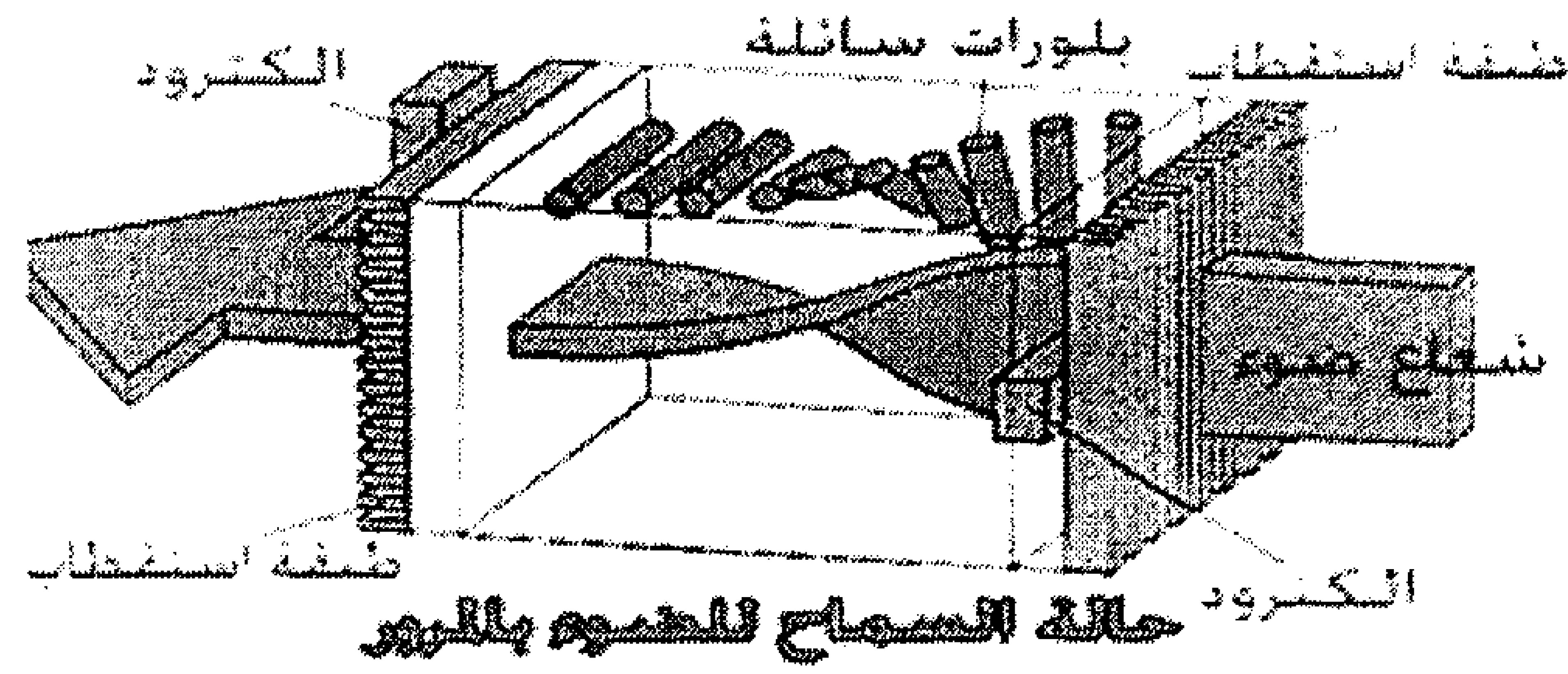
شكل رقم (157)صورة توضح البلورات السائلة عند تكبيرها بواسطة ميكروسكوب

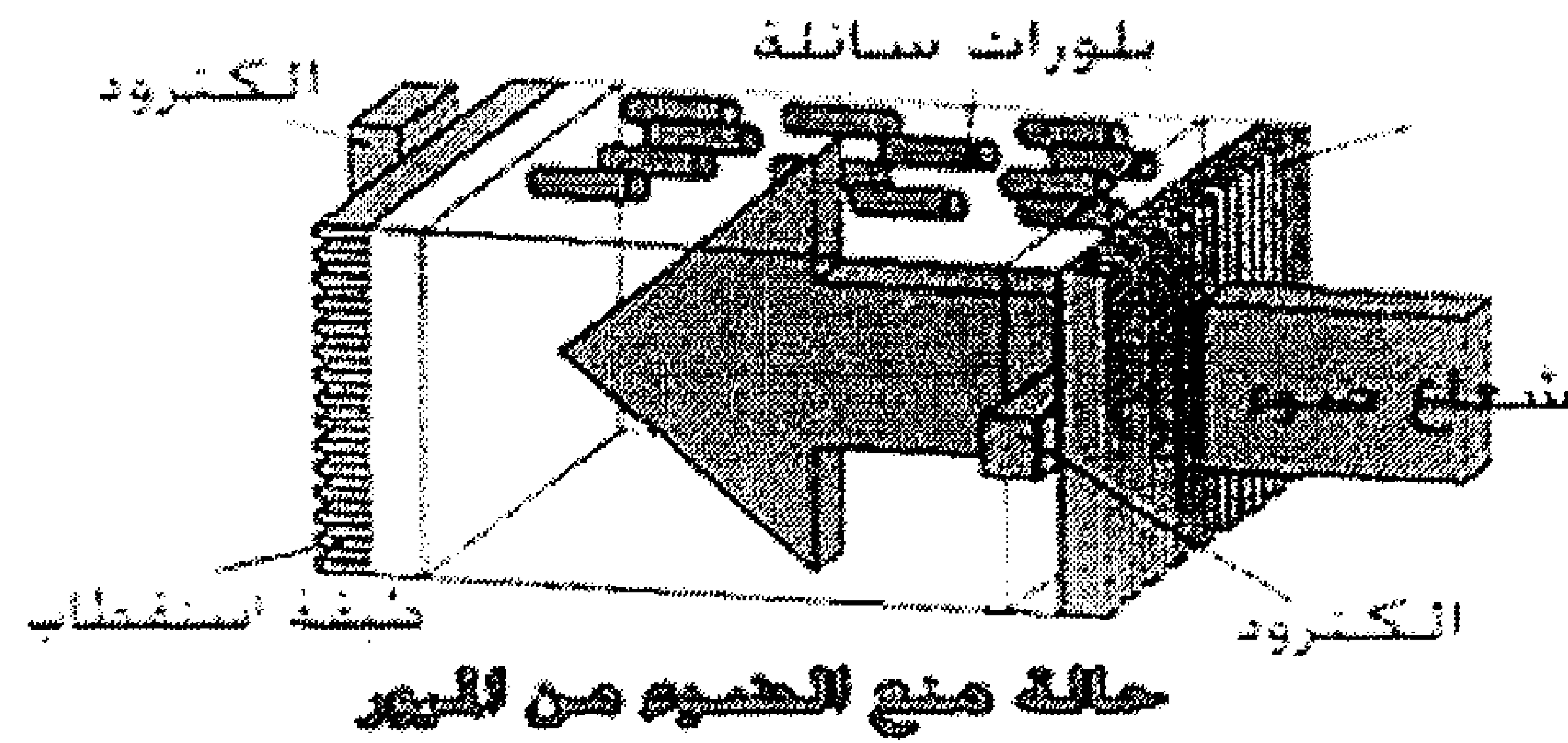
تصنيع شاشة من البلورات السائلة:

يختلف الأمر عند الانتقال من تصنيع شريحة لمادة من البلورات السائلة عنه فى حالة تصنيع شاشة عرض من البلورات السائلة. وهناك اربعة حقائق يجب أن تتوفر لانتاج شاشات عرض من البلورات السائلة.

- الحقيقة الأولى ظاهرة استقطاب الضوء.
- الحقيقة الثانية ان البلورات السائلة تسمح بمرور الضوء وتغير من استقطابه.
- الحقيقة الثالثة طبيعة تركيب البلورات السائلة تتغير بتغير التيار الكهربى.
- الحقيقة الرابعة وجود مواد شفافة موصلة للكهرباء.

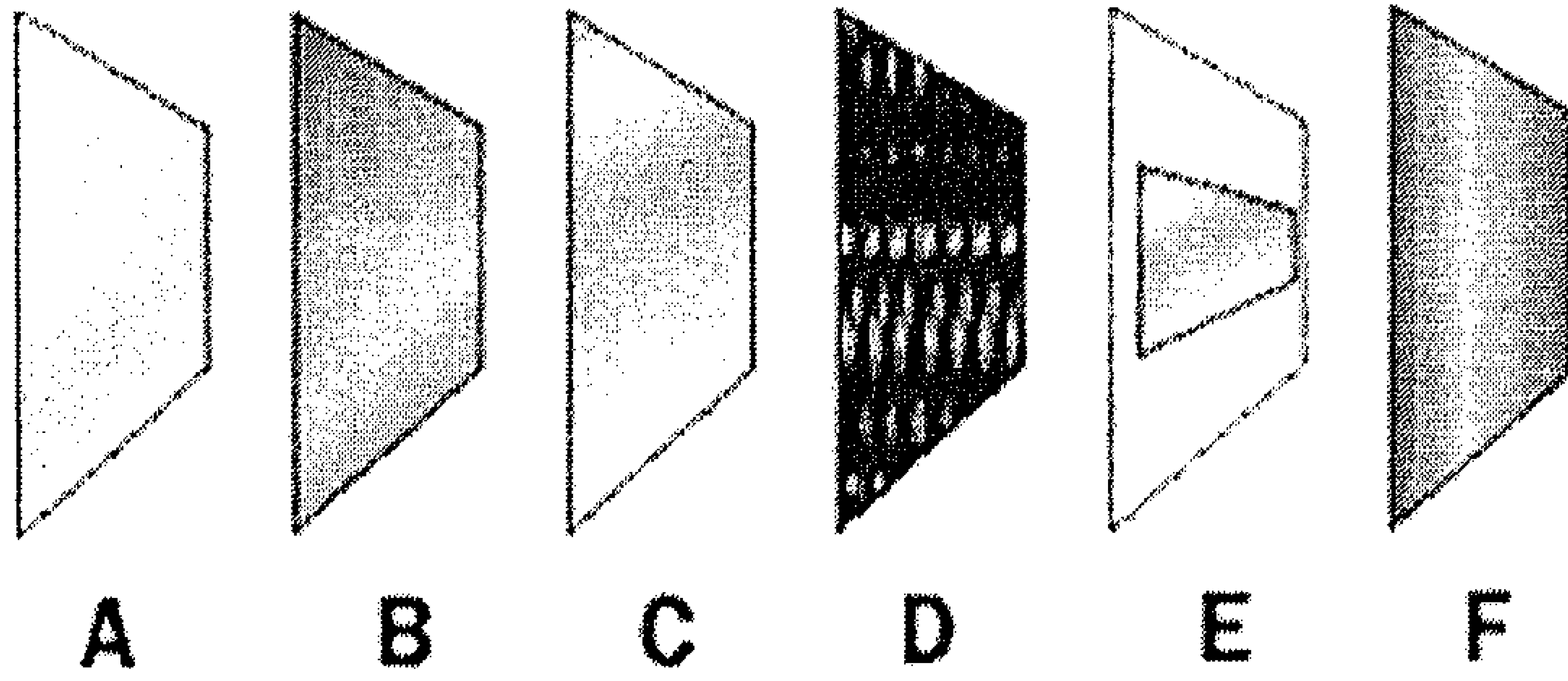
و لتصنيع شاشة عرض من البلورات السائلة نستخدم لوحين من الزجاج المستقطب للضوء وهو عبارة عن مواد من البوليمر تحتوى على شرائح ميكروسكوبية (لا ترى بالعين المجردة) تغطى أحد سطحى لوح الزجاج الذى لا يحتوى على شريحة الاستقطاب. يتم ضبط الشرائح الميكروسكوبية لتكون فى نفس اتجاه استقطاب الشريحة المثبتة على السطح المقابل. تتم بعد ذلك إضافة طبقة رقيقة من البلورات السائلة ذات الطور الدوار. تعمل طبقة الشرائح الميكروسكوبية على توجيه البلورات السائلة لتصطف فى اتجاه تلك الشرائح. يتم وضع الطبقة الأخرى من الزجاج ولكن مع التأكد أن شريحة الأستقطاب عمودية على إتجاه استقطاب الشريحة الأولى. تترتب الطبقات المتعاقبة من البلورات السائلة ذات الطور الدوار الملتوى بعضها فوق بعض من بدوران تدريجي يصل إلى 90 درجة بالنسبة لترتيب الطلقة الأولى.





شكل رقم (158)

عندما يسقط الضوء على الشريحة الزجاجية الأولي فإنها تعمل على استقطاب الضوء، ومن ثم تعمل جزيئات البلورات السائلة فى كل طبقة على توجيه الضوء إلى الطبقة التي تليها مع تغير مستوى استقطاب الضوء. وعندما يصل الضوء للطبقة الأخيرة من طبقات البلورات السائلة فإنه يكون مستقطب فى نفس اتجاة جزيئات تلك الطبقة وبالتالى ينفذ الضوء منها. عند تطبيق مجال كهربى على جزيئات البلورات السائلة فإنها لا تلتوى وبالتالى فإن الضوء لا يمكن أن ينفذ من الجهة الأخرى. إن الفكرة الفيزيائية لعمل شاشات العرض التى تعتمد على البلورات السائلة تتلخص في تمرير الضوء وحجبه عن طريق التحكم فى ترتيب البلورات السائلة من خلال مجال كهربى. وكما أشرت فى السطور السابقة فإننا نبدأ بتوفير شريحتين متقابلتين من الزجاج بينهما طبقة من البلورات السائلة، ويضاف إليهما طبقتين من مادة شفافة موصلة للكهرباء electrodes. ويكون ترتيب الطبقات كما هو موضح كالتالى:



شكل رقم (159)

الطبقة A عبارة عن القاعدة أو الطبقة الخلفية وهى مرآة عاكسة لضوء.

الطبقة B عبارة عن طبقة من الزجاج عليه طبقة رقيقة تعمل على استقطاب الضوء.

الطبقة C عبارة عن طبقة شفافة موصلة من مادة indium-tin oxide لتوصيل التيار الكهربى.

الطبقة D عبارة عن طبقة البلورات السائلة وتكون فوق الطبقة الموصلة تماماً.

الطبقة E طبقة من الزجاج وعليه أيضاً طبقة رقيقة من مادة مستقطبة للضوء ولكن فى اتجاه عمودى على محور استقطاب الطبقة الأولى.

يوصل الألكترود بمصدر تيار كهربى مثل بطارية وعندما لا يمر تيار فإن الضوء يعبر من الطبقة الأول لشاشة البلورات السائلة سيصل إلى المرآة وينعكس عنها. ولكن عندما يمر التيار الكهربي من خلال الالكترود فإن البلورات السائلة الموجودة بين الألكترود والجهة المقابلة لها والتى تشكل مستطيل ستمنع الضوء من الوصول الى المرآة مما يظهر منطقة معتمة على شاشة العرض. لاحظ أن شاشة البلورات السائلة LCD تتطلب مصدر ضوء خارجى. حيث أن مادة البلورات السائلة لاتصدر الضوء بنفسها. الشاشات الصغير فى الأغلب تكون عاكسة، بمعنى أنها تعرض الصورة من خلال انعكاس ضوء من مصدر خارجى. فمثلا لو نظرنا إلى شاشة بلورات سائلة فى ساعة اليد الرقمية فإن الأرقام تظهر عندما يمر تيار كهربى من خلال الإلكترود إلى مجموعة معينة من البلورات السائلة فتلتف لتعمل على حجب الضوء فتظهر منطقة معتمة تعطينا صورة الرقم. أما فى شاشات الكمبيوتر المحمول أو الشاشات الحديثة من نوع الـ LCD فإنها تستخدم مصابيح فلوريسنت فوقها أو على الجوانب أو فى

خلف الشاشة نفسها. وتعمل لوحة تشتيت للضوء مثبتة خلف شاشة البلورات السائلة لضمان توزيع منتظم لشدة الضوء على مساحة شاشة العرض. وحيث أن الطبقات التى تأتى فوق المصدر الضوئى عبارة عن شاشة البلورات السائلة بما تحتويه من طبقات مختلفة مثل طبقة الالكترود وطبقة البلورات السائلة نفسها وغيرها، يعمل على امتصاص كمية كبيرة من ضوء المصدر الضوئى قد تصل إلى 50 %. إن إلكترود مفرد يتحكم فى استجابة البلورات السائلة من خلال تمرير شحنة كهربية. وإذا تخيلنا أن هناك من يتحكم فى ارسال الشحنات الكهربية التي تمر عبر الالكترود فإنه يمكن تكوين صورة من خلال قيام البلورات السائلة بحجب الضوء ومنعه من الوصول إلى الشاشة الخارجية، وبالتالى نعرف الآن لماذا تكون معالم الصورة على شاشة البلورات السائلة سوداء.

أنظمة شاشات البلورات السائلة: النظام البسيط يسمى common-plane-based LCD أى شاشة عرض البلورات السائلة ذات القاعدة المشتركة، وهى تستخدم فى الحالات التى تتطلب عرض مكرر للمعلومات مثل شاشات الساعات أو شاشات المثبتة على لوحة تحكم فرن الميكروويف. النظام الأكثر تعقيداً وهو المستخدم فى شاشات الكمبيوتر وهناك نظامين هما passive matrix والثانى active matrix.

نظام الـ passive matrix:يستخدم هذا النظام شبكة بسيطة تمثل عناصر الصورة على الشاشة والتى تعرف بالبكسيل pixel لتزويد عنصر صورة محدد بالشحنة الكهربية. تتركب الشبكة من طبقتين من الزجاج تسمى القاعدة substrate. أحد هاتين القاعدتين يحتوى على مجموعة من أعمدة والقاعدة الزجاجية الثانية تحتوى على مجموعة من الصفوف وكلاً من الاعمدة والصفوف عبارة عن مواد موصلة للكهرباء وفى الأغلب هى indium-tin o-ide. يتم توصيل الأعمدة والصفوف بدائرة متكاملة integrated circuits تتحكم فى توقيت إرسال الشحنة الكهربية إلى عنوان محدد برقم العامود ورقم الصف الذى يجب أن تصل له الشحنة الكهربية. تكون طبقة البلورات السائلة بين هاتين القاعدتين الزجاجيتين وتثبت طبقة الأستقطاب خرج القاعدتين. ولتشغيل احد عناصر الصورة pixel يتم ارسال شحنة كهربية عبر الدائرة المتكاملة إلى العمود والصف المحددين لعنصر الصورة فيعملان على التأثير على البلورات السائلة بينهما فتعمل تلك البلورات السائلة على منع الضوء من المصدر الخلفى للشاشة عند تلك الـ pixel.

نظام الـActive Matrix:تم تطور النظام السابق لتلافى عدة عيوب منها بطء الأستجابة للحركة السريعة خصوصاً إذا قمت بتحريك مؤشر الماوس على الشاشة بسرعة كبيرة فكانت الصورة تظهر حركة المؤشر مع ظهور خيالات لها، ولكن فى النظام الجديد الذى يعرف بنظام الـ active matrix فلا يوجد مثل هذا العيب حيث يعتمد نظام العرض هذا على شريحة رقيقة من الترانزيستورات thin film transistors وتختصر بـ TFT، ويظهر هذا الرمز عند وصف مواصفات الشاشة. وببساطة فإن مجموعة كبيرة من التراتسيستورات والمكثفات المتناهية في الدقة مرتبة على شكل شبكة على قاعدة زجاجية substrate. يتم توجيه الشحنة الكهربية أيضاً من خلال دوائر متكاملة تربط شبكة الترانزيستورات والمكثفات التى تمثل عناصر الصور وتكون وظيفة المكثفات هو الاحتفاظ بالشحنة لحين دورة المسح refresh c-cle. كما أنه إذا تم التحكم بدقة بكمية الشحنة التى يجب أن تصل إلى المكثف فيكن التأثير على دورات البلورات السائلة بزواية محددة مما تعمل على حجب الضوء بنسب متفاوتة وتعتمد على كمية الشحنة المرسلة لمكثف البكسيل المحدد. مما تستطيع هذه الشاشات من عرض 256 درجة رمادية متفاوتة بين الأبيض والأسود فى حين أن النظام السابق لا يظهر مكونات الصورة إلا بلونين هما اللون الأبيض واللون الأسود.

كيف تظهر البلورات السائلة الألوان: نحصل على الألوان في شاشات البلورات السائلة من خلال استخدام ثلاثة طبقات مرشحة filters للألوان الأساسية وهى الأحمر والأخضر والأزرق. وبتحكم دقيق لكمية الشحنة يمكن الحصول على 256 درجة مختلفة لكل لون، وبدمج كافة الدرجات لكل الألوان يمكن أن نحصل على 16.8 مليون لون مختلف وهى عبارة عن حاصل ضرب 256 درجة للون الأحمر فى 256 درجة للون الأخضر فى 256 درجة للون الأزرق. كل هذه الألوان تتطلب عدد هائل من الترانزيستورات، وعلى سبيل المثال فإن شاشة جهاز كمبيوتر محمول تدعم دقة عرض resolution تصل إلى 1024x768. يعنى أنها تحتوى على عدد من الترانزيستورات يساوي حاصل ضرب 1024 عمود في 768 صف فى 3 لكل لون ليساوى 296، 359، 2 ترانزيستور على مساحة الشاشة. أى خلل يحدث لواحد من هذه الترانسيستورات يظهر مباشرة على الشاشة فى شكل نقطة معتمة ولهذا تخضع الشاشات من هذا النظام لفحص دقيق قبل استخدامها وتسويقها.

مستقبل شاشات البلورات السائلة: تعتبر صناعة شاشات الساعات الرقمية والألات الحاسبة ولوحات الأعلانات المضيئة و لوحات عدادات السيارات ، و ألعاب الجيب الكمبيوترية و لوحات الاعلام عن المواعيد فى المطارات ومحطات السكك الحديدية وغيرها من أحدث مجالات التطبيق للبوليمرات السائلة. ولازالت الأبحاث مستمرة لتطوير هذه التكنولوجيا التى من المتوقع خلال السنوات القليلة القادمة أن تستبدل شاشات الكاثود التقليدية لخفة وزنها وقلة سمكها وقلة استهلاكها للطاقة ووضوح صورتها، وتم عمل الابحاث العلمية على تطوير البلورات السائلة نفسها لتشمل البلورات الدوارة الفائقة(super twisted nematics (STN وكذلك البلورات الدوارة المزدوجة المسح (dual scan twisted nematics (DSTN وغيرها الكثير .وكذلك يجرى البحث العلمى على انتاج شاشات البلورات السائلة بمساحات عرض كبيرة. وكان آخر الاختراعات فى الثمانينات فى مجال العارضات بالبلورات السائلة عبارة عن جهاز تلفزيون ملون غاية فى ضآلة الحجم أنتجته شركة سايكو اليابانية بالأعتماد على نظام لعرض الألوان حصلت عليه من شركة ميرك. كما تم أخيراً إطلاق برنامج واسع للأبحاث يهدف إلى العثور على المواد الكيميائية اللازمة للعرض الملون بواسطة البلورات السائلة، بإعتبار أنه قد تم فعلاً العثور على طريقة للحصول على عدد من الألوان، منها الأصفر والأحمر والأزرق والأخضر والبرتقالى، فإنه يمكن القول بأن إنتاج الألوان الأخرى الهامشية أصبح ممكناً. وكانت إحدى العقبات الرئيسية الأخرى هى مشكلة تنظيم الآلاف من نقاط الصورة مرتبة في صفوف أفقية وعمودية على شاشة كبيرة مسطحة. وكان التنظيم الأفرادى لهذه النقاط يعنى إضافة كمية هائلة من أسلاك الربط ولكن إحدى المعالجات لتجاوز هذه المشكلة بدأت الآن بالبروز فيما يسمى بالتقنية التعاقبية multiplex technique التى تجعل من الممكن تنظيم ما يصل إلى 128 صفاً بإستخدام منفذ واحد. وبالمقارنة مع أنبوب الشعاع المهبطى فإن شاشة العرض بالبلورات السائلة تبدو مضغوطة إلى أقصى الحدود، إذ لا تتجاوز سمك الأصبع ، كما أنها لا تحتاج إلى أكثر من تيار كهربائى لا يزيد من جزء من الواط. وهذا كله يجعل شاشات العرض بالبلورات السائلة أجهزة منزلية متاحة لجميع الأفراد.

الفصل الثانى والعشرون

البوليمرات القابلة للتحلل الحيوى (البيولوجى)

\نبذة عن تطور التعبئة والتغليف:

مع نهاية القرن التاسع عشر كانت الثورة الصناعية قد وصلت للمستوى المتقدم، مع توفير العبوات اللازمة لتعبئة وتغليف المواد الغذائية المختلفة، تبعاً لذوق المستهلك واحتياج المنتج. وحتى عام 1940 كانت العبوات تعد ضمن المظاهر والكماليات إلا أنها سرعان ما تحولت الى صناعة أساسية قائمة بذاتها لصناعة العبوات المختلفة من: (الورق – المعدن – الخشب – الزجاج – البلاستيك) وذلك نتيجة لأرتفاع المستوى الحضارى للشعوب، وتزايد الأتجاه نحو تعبئة وتغليف السلع المتداولة بكافة أنواعها. وعلى الرغم من إيجابيات هذا الأتجاه لأعتبارات بيئية وتسويقية وأقتصادية فإنه فى نفس الوقت يؤدى إلى تزايد أعباء عمليات التخلص من مخلفاتها التى أصبحت تشكل مشكلة خطيرة وهى تلوث البيئة حيث تكاد مشكلة تلوث البيئة تحتل المكان الأول ضمن اهتمامات العالم، ذلك لأن التقدم الصناعى يفرض سلبياته مؤثراً بذلك على البيئة وعلى الصحة العامة للأنسان. وكان البلاستيك أحد العوامل المهمة في ذلك التلوث نظراً للكمية الهائلة التى يستهلكها العالم سنوياً. فأين تذهب هذه المخلفات ؟ وكيف يمكن التعامل معها ؟ نلاحظ حدوث انتعاش وتطور فى صناعة البلاستيك خلال السنوات الماضية إلى إنتاج أنواع متعددة وكميات هائلة من البوليمرات الصناعية التى تستخدم فى تصنيع الأفلام البلاستيكية والتى تجد تطبيقاتها في مجالات كثيرة منها التعبئة والتغليف. نلاحظ أن مواد البلاستيك المشتقة من المواد الطبيعية مثل السليولوز والنشا والأحماض الهيدروكسى كربوكسيلية تتحلل وتتفكك بسهولة عندما تتعرض للأوكسيجين، الماء، ضوء الشمس، الكائنات الدقيقة الحية الموجودة بالتربة عن المواد البلاستيكية المصنوعة من المركبات البترولية. ويتم مهاجمة روابط الجليكوسيد فى المواد عديدة السكريات ومجموعة البولى أستر فى البولى أسترات بواسطة انزيمات الكائنات الحية الدقيقة والتى تسهل من عملية تحللها وتفككها. والحقيقة أن مثل هذة المواد القابلة للتحلل الحيوى تعيد مكوناتها إلى التربة حيث تعمل كمواد نافعة ومغذية للتربة.

إلا أن وضع هذة المواد فى مكبات النفايات ينتج عنة تحلل لاهوائى بطىء يطلق غازات الميثان وهو من الغازات الضارة بالبيئة والتى تسبب تأثيرات الصوبة الزجاجية. ونلاحظ أن معظم البوليمرات الصناعية (أغلبها مشتقات بتروكيميائية) لا تتحلل بالعوامل البيئية الطبيعية عند التخلص منها مما أدى الى تراكم هذه المخلفات والتسبب فى مشكلات بيئية عديدة وخطيرة نظراً للكمية الهائلة التى يستهلكها العالم سنوياً. ونظراً لعدم قابلية البلاستيك للأنضغاط ومقاومته لعوامل التحلل الطبيعية من هواء وشمس ورطوبة ومطر وعدم قدرة الكائنات الحية الدقيقة أو الأنزيمات على تحلله فإن مخلفات البلاستيك تعد من أنواع القمامة الغير مرغوب فيها، والتى تتراكم باستمرار وتمتلىء بها أماكن التخلص من القمامة وتصبح بؤر لتجميع أنواع أخرى من المخلفات مما يوفر أماكن جذب وتوالد الحشرات ومصدر للأوبئة والأمراض. والقليل من أكياس البلاستيك يعاد استعماله أو يستخدم فى سلال المهملات، لكن البلايين تنتهى فى الطبيعة، فتنتشر فى الحقول وعلى الأشجار والأسيجة فى جميع البلدان، وتترسب إلى قاع المحيط، وتخنق الحيوانات البحرية. وهناك إحصاءات دولية تقدر أن نحو 500 بليون كيس بلاستيك تستعمل في أنحاء العالم كل سنة، ولا يعاد تدويرها إلا بنسبة أقل من 1 %. و استخدام أكياس البلاستيك للتسوق ما زال شائعًا في جميع الدول العربية، ولا يوجد دليل على أية مبادرة للحد منه. وتكفى زيارة أى مكب نفايات فى أى بلد عربى لأكتشاف ضخامة المشكلة. والأكياس البلاستيكية تتطاير من المكبات العشوائية لتغطى الأشجار والحقول والصحارى والشواطئ، من المغرب إلى المشرق. ويقدر استهلاك العرب سنويًا بـ25 بليون كيس، تنتهي كلها تقريبًا فى النفايات. والتخلص من هذه الأكياس ليس سهلاً. ومن بين جميع أنواع البلاستيك يأتى المكونان الأساسيان البولى اثيلين والبولى بروبيلين وهما ينافسان الورق فى كثير من الأستعمالات. ويحترق البولى اثيلين بشكل أنظف من الورق الأبيض، أما البولى فينيل كلوريد (PVC) والبولى ستيرين والبولى اثيلين تيرفيثالات (PET) بتركيباتها الأكثر تعقيدًا فتطلق مركبات سامة أثناء الأحتراق. المشكلة الكبرى فى أكياس البلاستيك الرقيقة صعوبة إعادة استعمالها أو تدويرها. ويتجلى ذلك خصوصًا فى مراكز فرز النفايات والمكبات. إذ تفرز هذه الأكياس وترسل للطمر، وبعد سنين عديدة يتحلل معظم ما فى المطامر ويبقى البلاستيك. ماذا عن البلاستيك الذى يتحلل؟ ينتج بعض الصانعين أكياس بلاستيك تتحلل

بيولوجيًّا أو قابلة للتسميد، مصنوعة من مواد نشوية وخالية من البولى اثيلين. لكن ارتفاع سعرها ما زال يعوق استعمالها، وهى تشكل أقل من 1 % من سوق أكياس البلاستيك.

تعريف المشكلة :

1 - تنقل الرياح الأكياس البلاستيكية خفيفة الوزن إلى الأشجار والنباتات مما يؤدى إلى حجب الضوء عن بعض أجزاء النباتات مسببة عدم استكمال عملية التمثيل الضوئي اللازم .

2 - تقوم المواشى بأكل الأكياس البلاستيكية الموجودة فى الشوارع وبراميل القمامة أو تلك المعلقة على النباتات، معرضة تلك المواشى للمرض والموت .

3 - عندما تقوم الأتربة بدفن الأكياس البلاستيكية ، تؤدى تلك الأكياس إلى تشكيل طبقة عازلة تفصل التربة إلى جزئين مسببة الآتى :- حجز مياه الأمطار فى الجزء العلوى، وعدم تسربها بشكل كلى أو جزئى إلى الآبار الجوفية .كما لا تحصل التربة أسفل الأكياس البلاستيكية على المياه والمخصبات اللازمة .

ولا تستطيع عوامل التعرية - الضوء والحرارة - بجانب العوامل الأخرى المحيطة تذويب أو إحلال أو تفكيك البلاستيك بسبب تمتعها بخصائص تؤدى إلى عدم التحلل وعدم الذوبان، وعدم التفكك إلى مدخلاتها الأولية بدون تدخل طرف ثالث هو الأنسان، تتشابه معها بهذه الخصائص الأخشاب والزجاج وبعض المعادن، ولكن المواد البلاستيكية تختلف عن غيرها بأنها تشغل حيزاً كبيراً من الفراغ .والغرض من انتاج بلاستيك قابل للتحلل فى البيئة Biodegradable plastic هو دراسة طريقة جديدة تسهل التخلص من هذه المخلفات عن طريق إدخال مواد عضوية طبيعية مثل النشا والسليولوزضمن تركيب هذه الأفلام كى تساعد على عمليات التحلل البيولوجى وعلى فناء هذه المخلفات. لأن عدم التخلص الآمن من مخلفات البلاستيك يؤدى الى تراكمها مما يسىء من خواص التربة ويشكل خطورة بيئية صحية، ويعتبر مستهلك لجزء كبير من الطاقة. أما الطرق المعروفة للتخلص من المخلفات وأضرارها فهى:

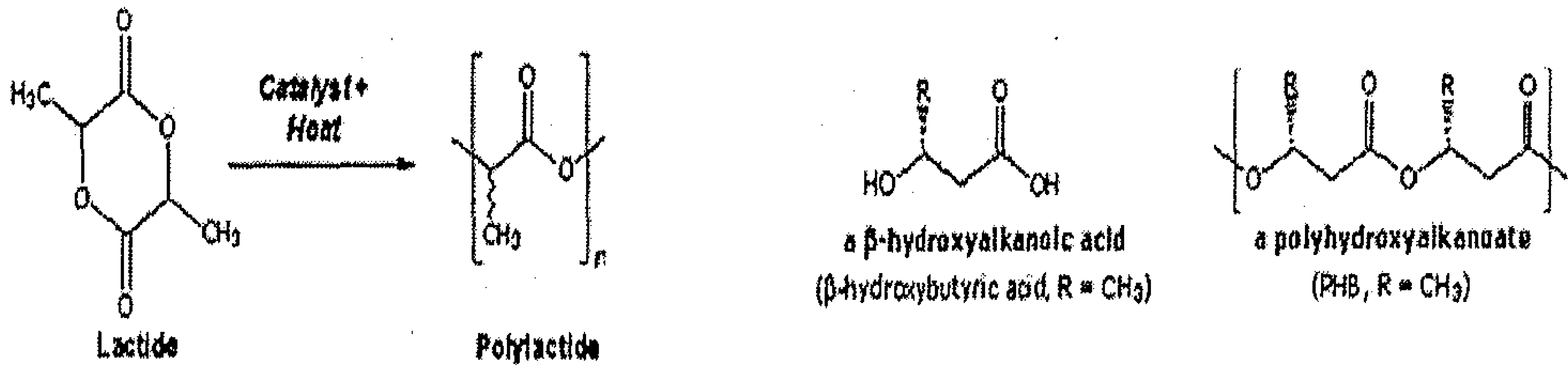
الدفن: يخصص لهذه الطريقة مساحات ضخمة فى باطن الأرض لدفن المخلفات بداخلها، ويعتمد فيها على عامل الزمن كى تتآكل وتتحل داخل التربة . لكن هذه الطريقة عجزت عن

القضاء على مخلفات البلاستيكية لكونها غير قابلة للتحلل داخل التربة، وبالتالى تظل متواجدة مسببة تلوث التربة.

الحرق:يتم فيها حرق المخلفات بكميات ضخمة فى أماكن مخصصة لذلك، إلا أن ناتج الحرق يسبب تلوث هوائى بسبب المواد الكربونية شديدة الضرر المنبعثة من تلك الحرائق، التى ينتج عنها تصاعد أبخرة غاز الفوسجين وحامض الهيدروكلوريك نتيجة حرق عبوات PVC المسببة للتسمم وكذلك تصاعد مركبات الدايوكسين Dioxins الكلورونية شديدة الخطورة.

إعادة التصنيع: يتم ذلك بتجميع المخلفات وإعادة تنسيقها وكبسها فى مكابس ذات آلية خاصة. ولكن عند إعادة التصنيع تصبح العبوة نفسها أكثر خطورة على صحة الانسان من خلال مركبات العبوة البتروكيميائية التى تنتقل للغذاء المعبأ بها وكذلك تصبح العبوة أقل جاذبية للمستهلك. ونتيجة الاخطار التى تسببها تلك الطرق كان اتجاه البحث العلمى واتجاه العالم كله الى انتاج عبوات تكون فى المستقبل سهلة التخلص منها عن طريق التحلل البيولوجى لها، سواء بإستخدام الكائنات الحية الدقيقة أو عن طريق الأنزيمات.

وكان ذلك بإنتاج انواع من البوليمرات قابلة التحلل البيولوجى ولها قدرة الأرتباط مع استخدام مادة substrate من مواد زراعية لها قابلية التحلل البيولوجى وقدرة الأرتباط مع البوليمرات الكيميائية. ولقد استخدمت مشتقات السليولوز مثل خلات السليولوز لتصنيع الأفلام الرقيقة والألياف. وتعتبر مادة داى اسيتاتdiacetate أكثر مادة مفيدة من مواد الخلات حيث يتم أسترة أكثر من ثلثى مجموعات هيدروكسى سليولوز. وتفقد ألياف الخلات قوتها عندما تكون مبللة ولذلك يجب تنظيف الملابس المصنوعة من ألياف الخلات بالتنظيف الجاف. أما عديد السكريات الأساسية الأخرى فهى مادة النشا التى تعتبر أقل قوة وعافية عن السليولوز، ولكن يتم تصنيعها الأن فى شكل حبيبات صغيرة تستبدل البولى ستيرين كمادة تعبئة. أما المادتان الطبيعيتان من البولى استر وقد تزايدت عمليات أستبدالهما مكان المركبات البلاستيكية المصنوعة من أصل بترولى فهما بولى لاكتيد(PLA) polylactid وبولى هيدروكسى الكانواتات(PHA) Polyhydroxyalkanoates والمركب الأخير متوفر فى صورة كوبوليمر مع بولى هيدروكسى بيوتيرات (PHA).



ومركب PLA هو فعلياً حامض اللاكتيك إلا أن dimeric lactide هو الأساس المستخدم لتجنب الماء الذى قد يتكون فى عملية بولى – أسترة مباشرة. ويستخدم التخمير لأنتاج حامض اللاكتيك من النشا أو قصب السكر. وبعد عملية dimerization فى اللاكتيد النقى فإن بلمرة فتح الحلقة لمركب اللاكتيد النقى يمكن التأثير فية بإستعمال مركبات القصدير كعوامل مساعدة. ويمكن تصنيع وتشغيل مركب PLA إلى أفلام رقيقة وألياف، مثل معظم مواد البلاستيك المتلينة بالحرارة. ونجد أنة فى المواقف التى يجب فيها توفر مستويات عالية من مقاومة الصدمات لمركب PLA نجد أن المتانة تكون غالباً غير كافية. أما خلطات PLA مع بوليمرات مثل الأكريلونيتريل بيوتادايين ستيرين فهى غالباً ماتكون جيدة الثبات وشفافة مما يجعلها مفيدة للغاية فى مجالات التعبئة. وتستخدم مركبات PLA حالياً فى عدد من التطبيقات الحيوية الطبية مثل أوساط الفصل الغشائى وأجهزة نقل الدواء وغيرها. ولكن يعيب الأستخدام الطبى للبولى لاكتيدات قابليتها للقصافة.

جدول رقم (171) خصائص بعض البوليمرات المتحللة بيولوجياً.

Polymer	T_m °C	T_g °C	%Crystallinity	Tensile Strength
P(3HB)	179	4	70	40 MPa
P(4HB)	53	-47	53	100
co-Polymer 3HB-20%3HV	145	-1	50	32
co-Polymer 3HB-7%3HD	133	-8	> 50	17
isotactic-PP	176	0	> 50	40
LDPE	110	-100	< 50	10

3HV = 3-hydroxyvalerate, 3HD = 3-hydroxydecanoate

البلاستيك القابل للتحلل البيولوجى وفرصته للتسويق:مركبات البلاستيك القابلة للتحلل الحيوى هى أنواع من البلاستيك تتفكك وتتحلل فى بيئة طبيعية هوائية أو لاهوائية. ويمكن تحقيق عملية التحلل الحيوى للبلاستيك بتمكين الكائنات الحية الدقيقة فى البيئة من إجراء عمليات التحول الغذائى(الأيض) للتركيب الجزيئى لأفلام البلاستيك لتعطى مادة خاملة شبيهة بالدبال والتى تعتبر أقل ضرراً على البيئة. و من المعروف أن كل أنواع البلاستيك شائعة الاستخدام غير قابلة للتحلل البيولوجى . ويستتبع ذلك أن يظل استخدام البولى ايثيلين على سبيل المثال، فى الزراعة المحمية (الصوب الزراعية والأنفاق المنخفضة والمواسير وغيرها) فى الأرض لسنوات طويلة قد تصل الى خمسة عشر عاماً دون أن تتحلل بيولوجيا . أى أن الكائنات الدقيقة الموجودة بالتربة لاتستطيع التهام هذا البلاستيك أو التغذى عليه وتحويله الى مركبات أخرى كما فى حالة الألياف السيلوزية مثلا. لهذا فإن أنظار العالم تتجه إلى تحضير أنواع من البلاستيك قابلة للتحلل البيولوجى.

الخيوط الجراحية ومسامير الجراحة والأسنان: يفضل الجرّاحون دائما القيام بالعملية الجراحية مرة واحدة، ولا يسعدهم إجراء العملية واستخدام خيوط الجراحة التقليدية، ثم إجراء جراحة أخرى لاستئصال هذه الخيوط بعد التئام الجروح، لما فى ذلك من خطورة على المريض، لهذا تتوافر بالأسواق الآن كميات كبيرة من خيوط الجراحة غير السامة والقابلة للتحلل البيولوجى من البوليمرات. ويستخدم سنوياً أكثر من 125 مليون ياردة منها فى عمليات القلب المفتوح الجراحية والعمليات الاخرى .وهذه الخيوط سهلة التعقيم وخواصها الميكانيكية جيدة وتظل محتفظة بهذه الخواص القوية حتى يتم التئام الجروح والشفاء .وعندما تنتهى مهمتها تذوب تلقائيا ويقوم الجسم بتحليلها تماما دون ترك أى بقايا . ويوجد منها ماهو منسوج على شكل صغير أو ألياف دقيقة جداً وتتميز بالخواص الميكانيكية الجيدة وعدم إحداث أى تلوث بالجسم .وتعتمد هذه الخيوط على حامض اللاكتيك (بولى حامض لاكتيك) وكذلك حامض البولى جليكول، كما تستخدم هذه المواد فى صناعة مسمار الجراحة ومجال الأسنان. مثلا توضع على هيئة مسامير للأمساك بالعظام التى تعرضت للكسر حتى تلتئم، وخاصة فى عظام الركبة والمفاصل واليدين . فإذا كانت عظام المريض هشة بطبيعتها فان المسامير المعدنية التى كانت ولا تزال تستخدم فى بعض الأحيان تتسبب فى كسر العظام مرة أخرى عند نزعها بعد تمام الالتئام. أما فى حالة البلاستيك فإنها أى المسامير

تمتص بواسطة الجسم تاركة وراءها عظاماً ملتحمة وسليمة قادرة على القيام بوظائفها من جديد. بالإضافة الى ذلك فان أطباء جراحة الأسنان يلجأون إلى زرع أسنان من هذا النوع من البوليمر مصنوع على شكل مسامى ليملأ الثقب الذى خلفته السن بعد خلعها لمنع نزيف الدم بدلا من استخدام قطع القطن . وعند التئام موضع الخلع يقوم الجسم بامتصاص هذا البوليمر. ولايقتصر استخدام البلاستيك القابل للتحلل البيولوجى على غرف الجراحة بالمستشفيات وجراحة الأسنان فقط وإنما يمتد الى الأدوات التى يستخدمها المرضى، مثل ملاءات الأسرة والمناشف المبللة ،التى يلزم تغييرها من حين لآخر . ويشكل ذلك عبئاً كبيراً على المرضات والعاملات بالمستشفى. لهذا تتجه النية الى استخدام البلاستيك بدلا من الأقمشة فى صناعة هذه الأدوات . وعلاوة على خفة وزنها بالنسبة للأقمشة إذ يسهل جمعها وحملها الى أماكن الغسيل حيث تعبأ فى أكياس أو حقائب ثم توضع بالغسالات ليذيبها الماء الساخن تماماً، وإذا ما تبقى منها شيء عالق بالماء فان عملية تنقية الماء كفيلة بالإجهاز عليه وتحليله. وتوجد هذه الحقائب الشفافة فى أحجام مختلفة وألوان متنوعة كما توجد أنواع من هذه الملاءات والمناشف وحقائب الغسيل تسمح بدفنها مباشرة حتى تتحلل بالتربة، حتى الخيوط التى تستخدم فى حياكة هذه الحقائب هى أيضاً قابلة للتحلل البيولوجى ولا تسمح هذه الحقائب بمحتوياتها بنفاذ البكتريا والفيروسات لذلك فهى تحمى العاملين بالمستشفيات من العدوى ،كما أنها تقاوم المذيبات و الغازات أيضاً. ولا يحتاج العاملون فى أماكن الغسيل الى لمس هذه الأشياء او التعامل معها حتى تنتهى عملية الغسيل والتجفيف تماماً. كما تصنع الأقمشة المنسوجة وغير المنسوجة من البوليمرات القابلة للتحلل البيولوجى للأستخدام فى عديد من المؤسسات الصناعية والرياضية وغيرها . وهى سهلة التصنيع وتقاوم التأثير الضار للأشعة فوق البنفسجية وهى مرنة تتحمل الأستخدام الشاق وتقاوم التوسخ وتكوين البقع والتغير فى اللون مع الوقت. وقد استخدمها المصنعون فى صناعة أدوات الكسح والأقمشة الأرضية للتحكم فى عمليات البخر وكذلك فى صناعة المرشحات. وتعد البوليمرات القابلة للتحلل البيولوجى معبراً بين الألياف والمنسوجات الطبيعية مثل الصوف والقطن وبين الأقمشة الصناعية ، مثل البولى استر و النايلون، وتستخدم فى صناعة الملابس الخفيفة. ويمكن صنع توليفة من خيوط هذه البوليمرات والصوف أو الحرير أو القطن أو الألياف الأخرى للحصول على منسوجات لها ملمس الحرير الرخو تقاوم الكرمشة وقادرة على امتصاص

العرق مما يجعلها ملائمة لجميع أنواع الرياضة، كما أن عملية تنظيفها تتميز بالسهولة حيث تتخلص من ماء الغسيل دون عناء. وتعد المنتجات الصحية من أهم استخدامات وتطبيقات البوليمرات القابلة للتحلل البيولوجي .وبالرغم من التحذيرات بعدم التخلص من تلك المخلفات فى دورات المياه إلا أن تلك المصنوعة من البلاستيك القابل للتحلل البيولوجى لا تشكل أى خطر في هذا الصدد ،فهى تتحلل تماما مع مياه الصرف. ومن الأسواق المهمة فى تطبيقات البوليمرات القابلة للتحلل البيولوجى السوق الزراعية ،إذ يمكن استخدام هذه البوليمرات في صناعة (فلم الملش) فى تغطية البذور . وفيلم الملش هو ذلك الغشاء الرقيق من البلاستيك الأسود الذى تفرش به منطقة الزراعة حيث توجد به ثقوب لوضع البذرة . ويعمل هذا الغشاء على حجب أشعة الشمس والهواء عن التربة فيما عدا مكان البذرة حيث تقتل جميع الحشائش الضارة علاوة على المحافظة على رطوبة التربة ومنع التبخر مع رفع حرارتها . فإذا كان الغشاء من النوع القابل للتحلل البيولوجى فانه يتحلل في التربة أما إذا كان من النوع العادى الذى لا تؤثر فيه بكتريا التربة فانه يلزم رفعه من سطح التربة بعد جنى المحصول ،وهذا بالطبع يتطلب عمالة كبيرة .أما تغطية البذور فتهدف الى تدفئة البذرة حتى تصل الى مرحلة النمو بسرعة . وما دام هذا الغطاء قابلاً للتحلل البيولوجى فانه سيتحلل ولا يعترض نمو البذرة. هذه الطرق تعمل على زيادة المحصول وتحسين جودة المنتج الزراعى علاوة على مد فترة إمكانية زراعة المحاصيل فى الفصل المخصص لها، أى مد فترة الدورة الزراعية. كما يمكن تحميل البلاستيك بعض المواد الغذاء اللازمة للنبات ،فاستخدام هذا النوع من البوليمرات يحسن من جودة المحصول ويبكر فى النمو ويساعد البيئة حيث لا تتراكم كميات البلاستيك المستخدمة بشكل يؤثر على البيئة .كما يمكن تعبئة المواد الكيميائية والمخصبات فى عبوات من هذا النوع من البلاستيك حفاظاً على البيئة. وأيضا لأن استخدام الشكائر العادية يجعلها تظل ملوثة بالكيماويات التى كانت تحتوى عليها ،ومن ثم فان إعادة تدويرها يتطلب غسل هذه الشكائر غسلاً جيداً ثم تجفيفها ثم اعادة تدويرها، علاوة على أن عملية التخلص من مياه الغسيل المحملة بهذه الكيماويات تحتوى بداخلها على مركبات النتروجين والفوسفور ويلزم تنقيتها من هذه الكيماويات قبل دخولها مواسير الصرف. كما يمكن استخدام هذا النوع من البلاستيك فى أكياس زرع الشتلات ،حيث يمكن زرعها مباشرة دون اللجوء الى نزع الكيس. ولقد حاول العديد من الشركات تطوير صناعة عبوات

من البلاستيك القابل للتحلل البيولوجى لأستخدامها فى برنامج تحويل المخلفات العضوية الى أسمدة عضوية ،وبالتالى فان هذه الشكائر أو العبوات تتحول بدورها الى مايتفق مع المواصفات القياسية، لان نتاج تحلل هذه الشكائر هى الماء وثانى أوكسيد الكربون ومواد عضوية مفيدة مثل الدُبَّال وكميات غير محسوسة من المواد غير العضوية. كما أن تحويل المخلفات العضوية من المواد الغذائية يصبح مأمون الجانب عند استخدام عبوات من البلاستيك القابل للتحلل البيولوجى . وتحويل نفايات وبقايا الأطعمة الى سماد عضوى ، ليس بالأمر السهل فقد يتواجد مع هذه المواد العضوية من الأطعمة أكواب من البلاستيك أو صوانى وأدوات المائدة البلاستيكية والمناديل .فان المشكلة تصبح سهلة الحل حيث تتحلل هذه المواد الى ماء وغاز ثانى أوكسيد الكربون بشكل أساسى. ويتوقع الخبراء ان يتزايد حجم الطلب على البلاستيك القابل للتحلل البيولوجى. وسعر البلاستيك من هذا النوع يتراوح بين ثلاثة أضعاف وثمانية أضعاف سعر البلاستيك العادى ، وطبيعى أن يتوقع انخفاض سعره فى حالة زيادة الطلب عليه وزيادة إنتاجه. .ويعتمد العديد من أنواع البلاستيك القابلة للتحلل البيولوجى على مخلفات أو منتجات زراعية مثل فول الصويا و الأرز والسكر. وتتطلع بعض شركات المواد الغذائية الى استخدام نواتجها الثانوية أو مخلفات الأغذية مثل قشور البطاطس وقشور الأرز فى صناعة البلاستيك .لهذا تعمل بعض الحكومات على تشجيع هذه الصناعة ودعمها. ولكن ماذا عن أكياس النايلون القابلة للتحلل عضوياً ؟ أن أكياس النايلون القابلة للتحلل عضوياً تقوم على أساس إدخال بعض الإضافات فى مراحل صناعة البلاستيك الأمر الذى يمهد لتغيير في البنية الجزيئية للبلاستيك ويوفر التركيب الجديد والمحفزات المضافة ظروفاً لتحلل البلاستيك بمساعدة الأشعة فوق البنفسجية والأوكسجين الجوى. ومن الطبيعى أن نقول إنه رغم توفر هذين العاملين فى الطبيعة بشكل كبير ، إلا أن هذه الخواص غير مفيدة على الدوام !!! فى حال طمر أكياس البلاستيك هذه فى مكبات القمامة ستبقى خاملة دون تغيير شأنها فى ذلك شأن البلاستيك العادى أى أنها لن تتحلل فى الظروف اللاهوائية، وستقتصر عملية التحلل على الأكياس التى مازالت تلامس الأوكسجين الجوى على سطح المكب وتقع تحت تأثير أطوال موجات الأشعة فوق البنفسجية. أما البلاستيك القابل للتحلل فيتم تحطيم للرابطة كربون – كربون فى جسم البوليمر الضخم وذلك من خلال بعض الإضافات على المادة الملدنة الأساسية سواء أكانت من PE أو PP وبالتالى يتحول إلى جزيئات أقل وزناً

وذات خواص كيميائية مختلفة نتيجة لاندماج الأوكسجين فيها (أوكسجين المجموعة الوظيفية لبعض المواد المضافة) وبهذا تتحول الجزيئات الناتجة عن عملية التحطم هذه من كارهة للماء Hydrophobic إلى محبة للماء Hydrophilic ، وهذا ما يسهل عملية إستهلاكها من قبل الكائنات الدقيقة مثل البكتيريا والطحالب و الفطريات. يمكن أن نجمل عملية تحلل البلاستيك القابل للتحلل هذا بمرحلتين : الأولى التحلل بالأكسدة والثانية التحلل البيولوجي، وفي النهاية تنتج مواد غير مؤذية هى غاز ثانى أوكسيد الكربون والماء والدبال ونذر قليل من العناصر المعدنية المضافة التى تعمل كمواد محفزة لتسريع عملية التحطم .وهناك طريقتين رئيسيتين من الممكن أن تسببا تحلل البلاستيك وهما:

أولاً طريقة التحلل البيولوجي: وفيها يتم اعداد البلاستيك من مادة تقوم الكائنات المحللة بتحليله. والتحلل البيولوجى هو تحلل للمواد الكيميائية من قبل البيئة الفسيولوجية. ويمكن للمواد العضوية أن تتحلل هوائياً مع الأكسجين أو لا هوائياً من دون الأكسجين. . الصورة العامة للتحلل هى أن المواد العضوية مثل النباتات وفضلات الحيوانات وغيرها من المواد التى تخلفها الكائنات الحية، أو المواد الصناعية التى تشبه الخلايا النباتية والحيوانية هى التى يتم تحللها من قبل الكائنات الحية الدقيقة. وبعض الكائنات الحية الدقيقة لديها التنوع الميكروبى لتتحلل وتتحول وتتراكم إلى مجموعة ضخمة من المركبات بما فى ذلك النفط والغاز وثنائى الفينيل متعدد الكلور، والهيدروكربونات العطرية المتعددة الحلقات وكثير من المواد الكيميائية والمعادن. وهناك نوعان رئيسيان من المواد البلاستيكية القابلة للتحلل وهى المواد البلاستيكية القابلة للتحلل (HBP) وأوكسو – البلاستيكية القابلة للتحلل (OBP) ويتم تحليل كل من النوعين عن طريق التحلل الكيميائى عن طريق الأكسدة أو التحلل المائى بالنسبة للنوع الثانى (الاكسو). نتائج عمليات التحليل هذه تظهر كتحلل بدنى ونقصان فى الأوزان الجزيئية للأجسام المتحللة. المواد البلاستيكية القابلة للتحلل (HBP)تميل إلى حد ما إلى التحلل بسرعة أكبر من أوكسو – البلاستيكية القابلة للتحلل OBP ، ولكن النتيجة النهائية هي نفسها وكلاهما يتم تحويله إلى غاز ثانى أكسيد الكربون (CO_2) والماء (H_2O).

ثانياً- طريقة التحلل بالضوء: وتتم هذة الطريقة بإعداد البلاستيك من مواد حساسة لأشعة الشمس مما يؤدى لكسر روابط كيميائية فى المادة ويؤدى لتحلله. ولأنتاج مثل هذه المادة البلاستيكية ، يتم إضافة مادة تمتص اشعة الشمس (مثل أول أوكسيد الكربون ، أو حديد

ونيكل ديثيو كربمات) ، بعد امتصاص هذه المواد للأشعة ، فانها تتفاعل مع جزيئات البوليمر التى يتكون منها البلاستيك ، مما يؤدى لكسر الروابط الكيميائية بين الجزيئات ويؤدى إلى تفكك البلاستيك . ويعتمد مدى استقرار المواد البلاستيكية على كمية المادة التى تمتص الأشعة الضوئية. ويتم حالياً إضافة النشا للبوليمرات الصناعية وهو ماده طبيعية تتفكك في الطبيعة بواسطة الكائنات المحللة ، مما يؤدى لانتاج ثقوب في المادة البلاستيكية ويؤدى الى تفككها ، ويتم إضافة النشا بنسبة 15 % من كمية المادة البلاستيكية فى أكياس المشتريات.

أنواع البوليمرات القابلة للتحلل البيولوجى المتداولة تجارياً:

هي مجموعة من عديد الأستر الناتج عن نشاط بكتيرى وذات خصائص ميكانيكية جيدة وتنتجها شركات عالمية وأمثلتها :

1 - (Polyhydroxy 2،3 butyrate(PHB

2 - PHB / HV عبارة عن Copolymer من

2،3 polyhydroxy butyrate – hydroxyl Valeric

3- PHB HV ploy (3– hydroxy buytyrate– co–3 hydroxy Valeric)

4 -(Polycarpo (PCL

5 - (PLA) (Lacidacid) PLOY

هذه البوليمرات تم انتاجها بغرض أن يكون لها خاصية التحلل البيولوجى لسهولة التخلص منها كمخلفات بعد استخدامها ، وأيضاً يكون لها خصائص ميكانيكية فيزيائية جيدة من حيث الشفافية و قوة الشد و الأستطالة .

مميزات النشا: 1 - رخيصة الثمن 2 - قابلة التحلل 3 - متاحة بكميات كبيرة .

4 - ذات طبيعة هيجروسكوبية تساعد على امتصاص الماء.

5 - تعطى شفافية عالية للافلام البلاستيكية .

وبالتجربة أعطت النشا نتائج جيدة جداً فى خواص الافلام التي دخلت في انتاجها خاصة من ناحية قوة الشد مقارنة بالافلام البلاستيكية الصناعية (التى لا تتحلل). هذه الأفلام عرفت باسم أفلام البلاستيك الحرارى وهى تحتوى على 70- 90% نشا . والخصائص الفيزوكيميائية لمواد البلاستيك الحرارى تختلف قوتها على حسب نوع النشا، ولقد وجد أن الشفافية تعتمد على القوة التى تعتمد على معدل الأميلوز / الأميلوبكتين. ومن المعروف أن أعلى نسبة من

الأميلوز / أميلوبكتين تكون أقوى مادة. ولقد وجد أن قوة الشد تزداد بزياد نسبة الاميلوز / الأميلوبكتين. وبالدراسة وجد أن هذه النسبة في نشا البطاطس والقمح (79:21) ولكن وجد أن أفلام نشا البطاطس أقوى من أفلام نشا القمح. ووصلت هذه النسبة فى نشا الذرة الى (28: 72) أى أعلى من نشا البطاطس والقمح. وبالرغم من ذلك وجد أن قوة الشد فى أفلام نشا البطاطس والقمح أعلى من أفلام نشا الذرة. وبالدراسة قيل إن هذه الأختلافات يحتمل أن ترجع الى الوزن الجزيئى للأميلوز.

تكنولوجيا تصنيع البلاستيك الحرارى النشوى:

1 - تضمين حبيبات النشا فى البوليمرات بمستويات 6 – 15 % ،ثم عمل خلطات composites من النشا مع بوليمرات ذائبة أو معلقة فى الماء بمستويات وصلت الى 40 – 60 %، ثم يتم بلمرة الاسترات مع النشا، وهنا كانت إضافة النشا محدودة نظراً للتدهور الذى حدث فى الخواص الميكانيكية للمواد الناتجة والقابلة للتشكيل بالأنصهار الحرارى.

2 - انتاج مواد بلاستيكية حرارية تحتوى على النشا باستخدام extruder (الباثق الحرارى). وفى هذه الحالة أمكن أن ترتفع نسبة النشا الممكن استخدامها الى 95 – 98 % مع استخدام مواد محسنة للخواص. وقد أثبتت تجارب إنتاج هذه النوعية من الأفلام أن قوة التصاق هذه البوليمرات القابلة للتحلل تختلف من نوع لآخر. حيث أثبتت التجارب أن PLA أعطى أفضل التصاق مع النشا على عكس PLC & PHBV ونظراً للتلاصق الضعيف بين النشا والبوليمر الأساسى PHBV فقد قام العالم Shogren باستخدام poly ethylene oxide فى محلول مائى منه فى تغطية حبيبات النشا لكى يزيد الترابط بين النشا وبين PHBV وأيضاً تمت تجربة مواد أخرى مثل Cellulose acetate propionate & toluene diisocyanate

الاساس النظرى لانتاج افلام النشا الحرارية: يطلق على هذه الطريقة تطعيم البلاستيك بالنشا starch – plastic graft. ويتم إنتاج الافلام القابلة للتحلل باستخدام Graft ، وهذه الكلمة تستخدم في الزراعة وتعنى تطعيم نبات على أصل نبات آخر. وفى هذه الطريقة يتم احداث مواضع free radicals على سطح جزىء النشا إما باستخدام أيون السيريك ceric ion فى ammonium nitrate ceric أو باستخدام الأشعاع (كوبالت 60) ثم تجرى بلمرة

النشا مع وحدات بنائية venyl or acrylic monomer وذلك فى وسط مائى. وقد يكون النشا فى صورة حبيبات أوسبق جلتنته بالحرارة. وقد تضاف مواد محسنة لخواص المنتج النهائي (مواد ملونة – ملينة – مرطبة – عازلة) والمنتج يمكن تشكيله حرارياً. وفى تجارب أخرى: تمّ استبدال السليلوز مكان النشا ولكن وجد أن :

1 – السليلوز أقل استجابة للتطعيم grafting عن النشا.

2 – الألياف تحتاج كمية أكبر من السائل للترطيب.

طريقة تقييم درجة التحليل البيولوجى للأفلام القابلة للتحلل:

نظراً لتعدد وخصائص الافلام البلاستيكية القابلة للتحلل البيولوجى

وايضاً لضرورة متابعة التغير في القابلية نتيجة للتحلل في المكونات أو طرق التصنيع أو نسب المكونات قد استلزم ذلك اختبارات سريعة معملية تماثل ما يحدث في الطبيعة لدراسة وتقدير القابلية للتحلل البيولوجي للافلام الناتجة وعموماً يمكن تقسيم الطرق المستخدمة الى:

أولاً: الطرق الطبيعية: الدفن في التربة :يتم ترقيم عينات من الفيلم (فى صورة شرائح) ودفنها فى التربة على أعماق مختلفة ومتابعة التغير فى صفات الفيلم ومكوناته . هذه الطريقة تستغرق 45 يوم ونتائجها موثوق فيها.

1 – الغمر تحت سطح الماء :يتم ترقيم شرائح من الفيلم تحت سطح الماء (محيطات أو أنهار) ومتابعة التغير الحادث فى طبيعة وتركيب خصائص الفيلم، وتماثل عمليات التخمر اللاهوائى والتى تحدث عند 25 – 35 % رطوبة لمدة 10 أيام على 50م[5].

ثانياً: الطرق المعملية: يتم توفير ظروف مشابهة لما يحدث فى الطبيعة وذلك داخل المعمل مع الأستعانة أيضاً بأنواع من: الانزيمات المحللة للأمليز.

1 –البكتريا المنتجة للانزيمات المحللة للأمليز.

2 –الكائنات الدقيقة المحللة للسليلوز.

وفي هذه الطرق يتم تتبع التغيرات مع الوقت فى:

1 – السكريات الذائبة المختزلة الناتجة أو الغير مختزلة

2 – X-ray بلورة النشا FTIR التحلل الطبيعى للفيلم IR & UR

3 – الأختبارات الميكانيكية التغير فى السمك والوزن والكثافة

واتجهت الأبحاث والدراسات إلى إنتاج هذه النوعية من الأفلام وإجراء التجارب المعملية عليها وفى إحدى التجارب على نوع البوليمر ploy hydroxy - 3 - butyratye (PHB) قاموا بتصنيع نوع جديد منه -copolmers مضاف اليه 3-hydroxyvaleric بنسبة 10 % & 20 % فانتج ((PHB/20%HV & (PHB/10%HV) وتم دفنه فى تربة تحتوى على 16 - 22 % ماء وتم رفع درجة حرارتها 28، 15، 40م[5]. وتم تكرير نفس التجربة فى الهواء والغمر فى مياة عذبة ومياة مالحة، ثم بعد فترة أخذت العينات وتم عمل تحليل كروماتوجرافي لها. فكانت أفضل نتيجة للتحلل البيولوجى للعينات على 40 م[5] وكان السبب في التحلل هو الكائنات الحية الدقيقة. وعندما قاما بدراسة تأثير الأنزيمات على هذه العينات وجد أن التحلل الأنزيمى يحتاج لأضافة كمية أكبر من (HV) تصل الى 45 %. ومن هذه التجربة تم عزل العديد من الكائنات الحية الدقيقة التى قامت بعملية التحلل البيولوجى للعينات الطبيعية وكانت أنواع البكتريا السالبة الجرام Gram Negative bacteria والبكتريا الموجبة Gram positive bacteria والتابعة لاجناس Bacilli & Streptomycetes وكذلك أنواع من الفطريات التابعة لجنس Aspergillus وبأنواع أخرى من Actinomycetes. وبإجراء اختبارات أخرى على مادة Hydroxyvalerate (PHB) -3- ploy - 3 - hydroxy butyratye- co مستخدماً معها السليلوز من مادتى:(Cellulose acetate butyrate (CAB

Cellulose acetate propionate (CAP)

تم اجراء اختبارات لدراسة التحلل الانزيمى - وتحلل البيئة لكلاً من :

PHBV & PHBV / CAP & PHBV / CAB وذلك بتحليلها فى مياه البالوعات وكانت النتيجة من دراسة تحليل البيئة والانزيمات على مخاليط الأفلام السابقة أن الفقد فى الوزن لا يتجاوز 10 % عند احتوائها على 50 % سليلوز أو أكثر. وأن مخلوط /BHBV CAP يتحلل بسرعة أكثر من PHBV & PHBV/CAP فى كلاً من ماء البالوعات ومحلول الأنزيمات. وأنواع البلاستيك الحيوية تشتق مكوناتها من مواد خام قابلة للتجدد، أو قد تكون مواد بلاستيك مصنوعة من مواد بترولية تحتوى على إضافات. ويعمل إستخدام مكونات نشطة حيوياً مخلوطة بمواد تعمل على إنتفاخها بمساعدة الحرارة والرطوبة، على تمدد التركيب الجزيئى للبلاستيك، ويسمح للمكونات النشطة حيوياً بعمل التمثيل الغذائى ومعادلة

البلاستيك. ويتم إنتاج أنواع البلاستيك القابلة للتحلل الحيوى فى صورتين يتم تشكيلها بالحقن فى شكل منتجات خدمية غذائية قابلة للتخلص منها، وفى صورة أفلام، وفى صورة أكياس وشنط لازمة لتعبئة الفواكة ولجمع بقايا الأوراق والحشائش والبقايا الزراعية. ويمكن إستخدام البلاستيك المتحلل حيوياً كأغطية فوق الورق والمواد التركيبية الأخرى، وفى صورة غير قابلة للطفو فى البيئات المائية. ويحتاج هذا النوع من البلاستيك لدرجة معينة من الرطوبة والأوكسيجين حتى يحدث التحلل والذى ينتج عنة غاز ثانى أوكسيد الكربون وغاز الميثان. ومن أمثلة البوليمرات الحيوية التى يتم إنتاجها polyhydroxyalkanoate(PHA) وكذلك مركب polylactic acid(PLA) وهى تتفكك وتتحلل تماماً فوق درجة حرارة 60م[5]. إلا أن مواد البلاستيك المتحللة حيوياً مازالت غالية الثمن لعدم إنتاجها بكميات كبيرة. ويوجد بعض المضافات الحيوية والتى تعمل على جذب الميكروبات إلى التركيب عن طريق إتاحة الهيدروكربونات للشعور والأحساس بها من جانب المستعمرات الميكروبية. وعند وجود الزيت فى التربة فإن الميكروبات تلتصق بالهيدروكربونات وتستهلك الزيت الذى يحتوى على غاز الميثان بنسبة 50 %. وخلال مرحلة التكسير نجد أن المركبات العضوية التى تجذب الميكروبات إلى التركيب الجزئى للبلاستيك تحترق وتنتهى، وينجم عن ذلك مركبات تزيد من إحساس الميكروبات والتوازن الحامضى لها، فهى تدخل فى التركيب الجزيئى للبلاستيك لتنتج بلاستيك قابل للتحلل البيولوجى بشكل أسرع مائة مرة من البلاستيك العادى.

التحلل الضوئى:photodegradation :يحدث التحلل والتكسر الضوئى للجزىء القابل للتحلل الضوئى نتيجة إمتصاص الفوتونات الضوئية وخصوصاً تلك الأطوال الموجية الموجودة فى ضوء الشمس مثل الأشعة تحت الحمراء والضوء المرئى، والأشعة فوق البنفسجية، كما يوجد كذلك أشكال من الأشعة الكهرومغناطيسية وكلها تسبب التحلل الضوئى الذى يتضمن التفكك الضوئى وتكسر الجزيئات لقطع صغيرة بالفوتونات الضوئية. كما يتضمن التغير فى شكل الجزيئات ليصبح متداخل بطريقة لاعكسية مثل تغير طبيعة البروتينات وإضافة ذرات أو جزيئات أخرى. وتعتبر الأكسدة من تفاعلات التحلل الضوئى المألوفة.

الأكياس والشنط القابلة للتحلل الحيوى: يتم صناعة أكياس وشنط بلاستيكية قابلة للتحلل الحيوى من مواد لها القدرة على التفكك والتحلل تحت ظروف محددة من الضوء ودرجة الرطوبة والأوكسيجين. ويلزم إضافة مواد معينة أو تعريضها للشمس والأوكسيجين

والرطوبة حتى تتحلل ببطء فى الكبات. ويمكن صناعة الشنط البلاستيك من مركبات أوكسو- قابلة للتحلل الحيوى وذلك بتصنيعها من بوليمرات عادية مثل البولى إيثيلين مع بعض الأضافات والتى تسبب تفتيت البوليمر نتيجة أكسدة الأضافات المعدنية وهى عادة الكوبالت. وتوجد طرق تكنولوجية أخرى تستخدم إضافات عضوية تضاف للبولى إيثيلين والتى تسمح بتفتيتة إلى قطع صغيرة من البولى إيثيلين. ويوجد العديد من الشنط تصنع من بلاستيك يحتوى على مركبات مستمدة من الذرة أو القمح أو البطاطس مثل النشا الذى لة القدرة على إمتصاص الرطوبة، كما يتم إضافة مركبات توفر الليونة واللدونة مثل السوربيتول والجليسرين والنشا. ويمكن عن طريق تغيير كميات هذة المواد المضافة تغيير وتحوير خصائص المادة لتصبح متوافقة مع الأحتياجات المطلوبة.

مواد البلاستيك المبنى على السليولوز: يتضمن البلاستيك الحيوى السليولوزى وبشكل أساسى استرات السليولوز (خلات السليولوز، نيتروسليولوز... الخ) وكذلك مشتقاتها مثل السليولويد. وفيما يلى بعض الأسترات الأليفاتية: تتضمن البولى أسترات الحيوية الأليفاتية مواد أساسية مثل: polyhydroxyalkanoates(PHAS) وكذلك مركب Poly - 3 - hydroxybutyratw(PHB وكذلك مركب(Polyhydroxyhexanoate(PHH.

بلاستيك حامض بولى لاكتيك: يعتبر بلاستيك حامض بولى لاكتيك(PLA) بلاستيك شفاف يتم إنتاجة من سكر القصب أو الجلوكوز. وهو يماثل مركبات البلاستيك العادية المصنوعة من البتروكيماويات مثل البولى إيثيلين والبولى بروبيلين فى خصائصها، كما يمكن تشغيلة كذلك بنفس المعدات التقليدية المستخدمة مع أنواع البلاستيك العادية. ويتم تجهيز بلاستيك PLAوكذلك خلطات وتوليفات PLA فى صورة حبيبات ذات خصائص مختلفة وهى تستخدم فى تشكيل البلاستيك اللازم للأوراق Foils والرقاقات والزجاجات والأغطية والقوالب.

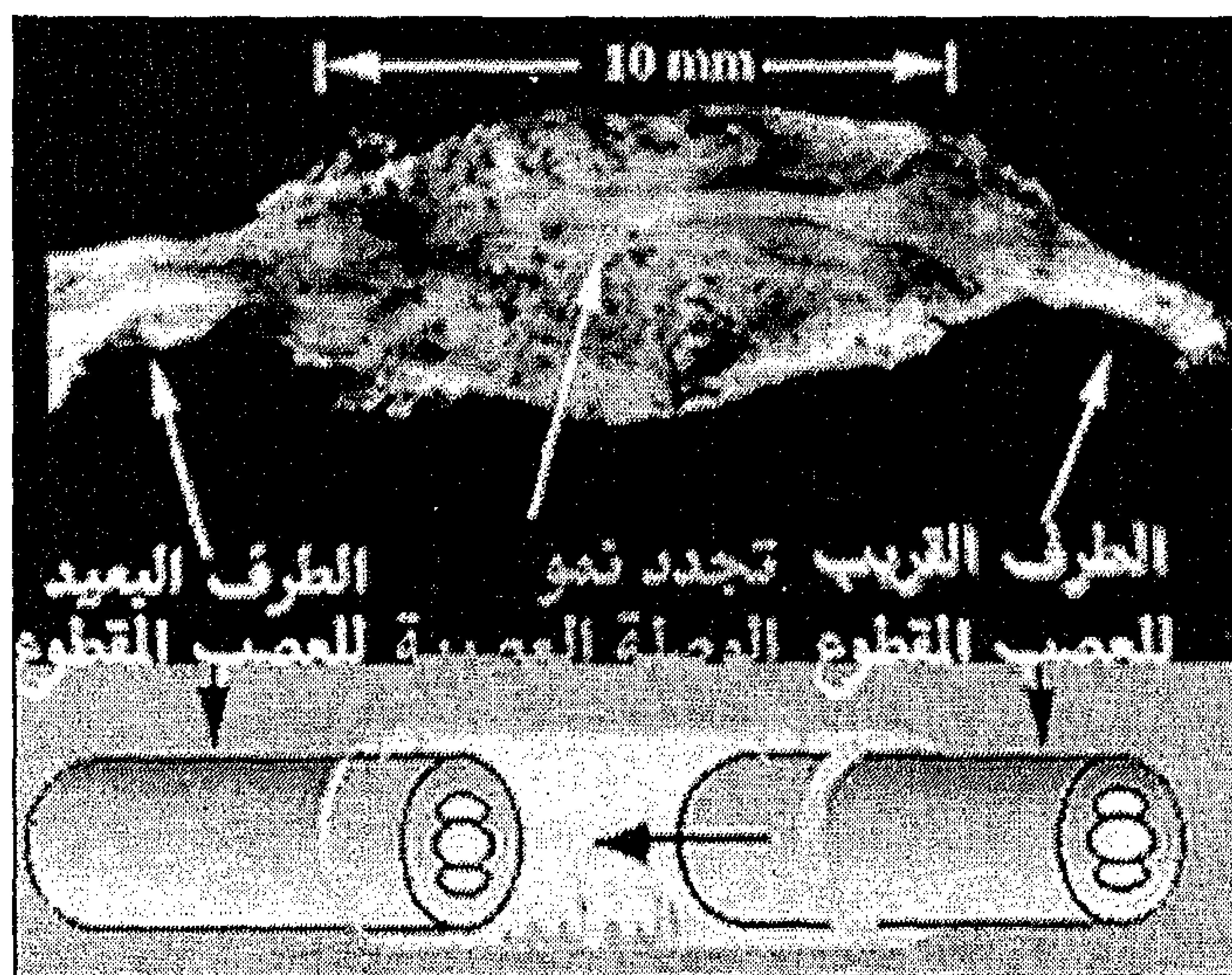
مركب(poly-3-hydroxybutyrate(PHA: هذا المركب بولى استر يتم إنتاجة بواسطة نوع معين من البكتيريا تعمل على الجلوكوز أو النشا، ولة خواص مشابهة لبلاستيك البولى بروبيلين. ويصنع من هذا البوليمر فيلم شفاف عند نقطة أنصهار أعلى من 130م5 وهو جيد الخواص الفيزيائية ويتحلل حيوياً بدون أن يترك أى بقايا.

وبشكل عام فإن درجة التحلل الحيوى تتغير مع درجة الحرارة ودرجة ثبات البوليمر ونسبة الأوكسيجين المتاحة. وأما مواد البلاستيك التقليدية مثل البولى إيثيلين فهى تتحلل عند تعرضها لموجات الأشعة فوق البنفسجية والأوكسيجين. ولمنع هذة العملية يقوم المصنعون بإضافة مواد كيميائية مثبتة، ومع ذلك يتم إضافة مواد بادئة لتحلل البلاستيك. ومن الممكن تحقيق عملية التفكك بالاشعة فوق بنفسجية / الأكسدة بشكل تحت السيطرة. ويشار إلى هذا النوع من البلاستيك بإسم بلاستيك أوكسو- قابل للتحلل ،أو البلاستيك المتحلل ضوئياً لأن العملية لاتبدأ بالفعل الميكروبى. ومركبات البلاستيك التقليدية لاتتحلل حيوياً إلى قطع صغيرة من مواد أبسط فى التركيب الكيميائى بفعل أنشطة الكائنات الحية الدقيقة، كما يمكنها مقاومة العوامل البيئية، ويرجع السبب فى ذلك إلى جزيئاتها البوليمرية الطويلة جداً والمتراصة إلى بعضها البعض بطريقة شديدة الأحكام من الصعب كسرها وتفكيكها بواسطة الكائنات الحية الدقيقة المحللة، إلا أن مركبات البلاستيك المبنية على بوليمرات نباتية طبيعية مشتقة من القمح، أو نشا الذرة، لها جزيئات يمكن مهاجمتها بسرعة وتتكسر بواسطة الميكروبات. ويمكن تشغيل النشا مباشرة إلى البلاستيك الحيوى، ولكن نظراً لأنة قابل للذوبان فى الماء لذا فإنة عند تعرضة للرطوبة ينتفخ ويتشوة مما يحد من استعمالة. وأمكن التغلب على هذة المشكلة بتحوير النشا إلى بوليمر مختلف. ويتم ذلك مبدئياً بتحضير النشا من الذرة أو القمح أو البطاطس ثم تقوم الكائنات الحية الدقيقة بتحويلة إلى حامض اللاكتيك(وهو المونومير) ثم يعالج حامض اللاكتيك أخيراً حتى نجعل جزيئات الحامض تقوم بعمل روابط فى شكل سلاسل طويلة،أو بوليمرات ترتبط مع بعضها لتكوين نوع من البلاستيك يسمى بولى لاكتيدpolylactide(PLA) إلا أنة غالى الثمن. ولقد أمكن حديثاً استخدام مواد بادئة مبنية على الزركونيوم والكوكسيد الهافنيوم وهى عالية النشاط ويمكن السيطرة عليها لأنتاج بوليمرات خالية من المذيبات.

المضاد الحيوى البلاستيكى: يقوم مجموعة من العلماء بعمل أبحاث على إنتاج أنواع جديدة من البوليمرات تطرد الجراثيم وتحارب السرطان وتصلح وتجدد الأعصاب التالفة. والبلاستيك المستخدم عبارة عن نوع من البوليمر يحتوى على دواء مضاد ومعدن القصدير. وأظهر هذا الخليط فاعلية شديدة ضد بعض ephalexin للبكتيريا

الخطوط الخلوية المنماة فى الأنابيب والمستأصلة من جسد اثنتين من المرضى بسرطان المبيض، بعد أن فشلت جميع محاولات العلاج الأشعاعى والكيميائى فى القضاء على هذة

الخلايا. وعلى الرغم من صعوبة الوصول لتفسير علمى واضح لهذة الظاهرة فإن النتائج الأولية كانت مبهرة للغاية فقد ثبط البوليمر المستخدم نمو كلاً الخطين الخلويين. وأظهرت التجارب أن تضمين المعدن مع البوليمر يبدو حاسماً للغاية. ويتم الأن أختيار أنواع أخرى من المعادن مع البوليمر مثل الزرنيخ والبزموت. ويعتقد بعض العلماء أن أكسير البوليمر- سيفاليكسين(polymer–cephalexin) هذا قد يكون مرشحاً جيداً كدواء للسرطان. كما تم تطوير بوليمرات جيدة التوصيل للكهرباء وبخلط هذة البوليمرات مع جزىء سكر- نوع من السكر الطبيعى الموجود فى الأوعية الدموية ومعظم أنسجة الجسم- يستحث النمو الجديد للأعصاب الطرفية التالفة. ويتم العلاج بعمل فجوات على هيئة قناطر فى العصب التالف عن طريق استخدام أنابيب جوفاء صنعت من بوليمر البلاستيك المضاف إلية السكر. ويتكسر السكر فى المكان المناسب ليكون بعض المنتجات الأيضية التى تشجع نمو الأوعية الدموية وتساعد هذة الأوعية الجديدة العصب على أن يبدأ النمو مرة أخرى داخل الأنبوب الذى يتحلل بعد فترة تتراوح مابين 2 - 6 أسابيع.



شكل رقم (160)

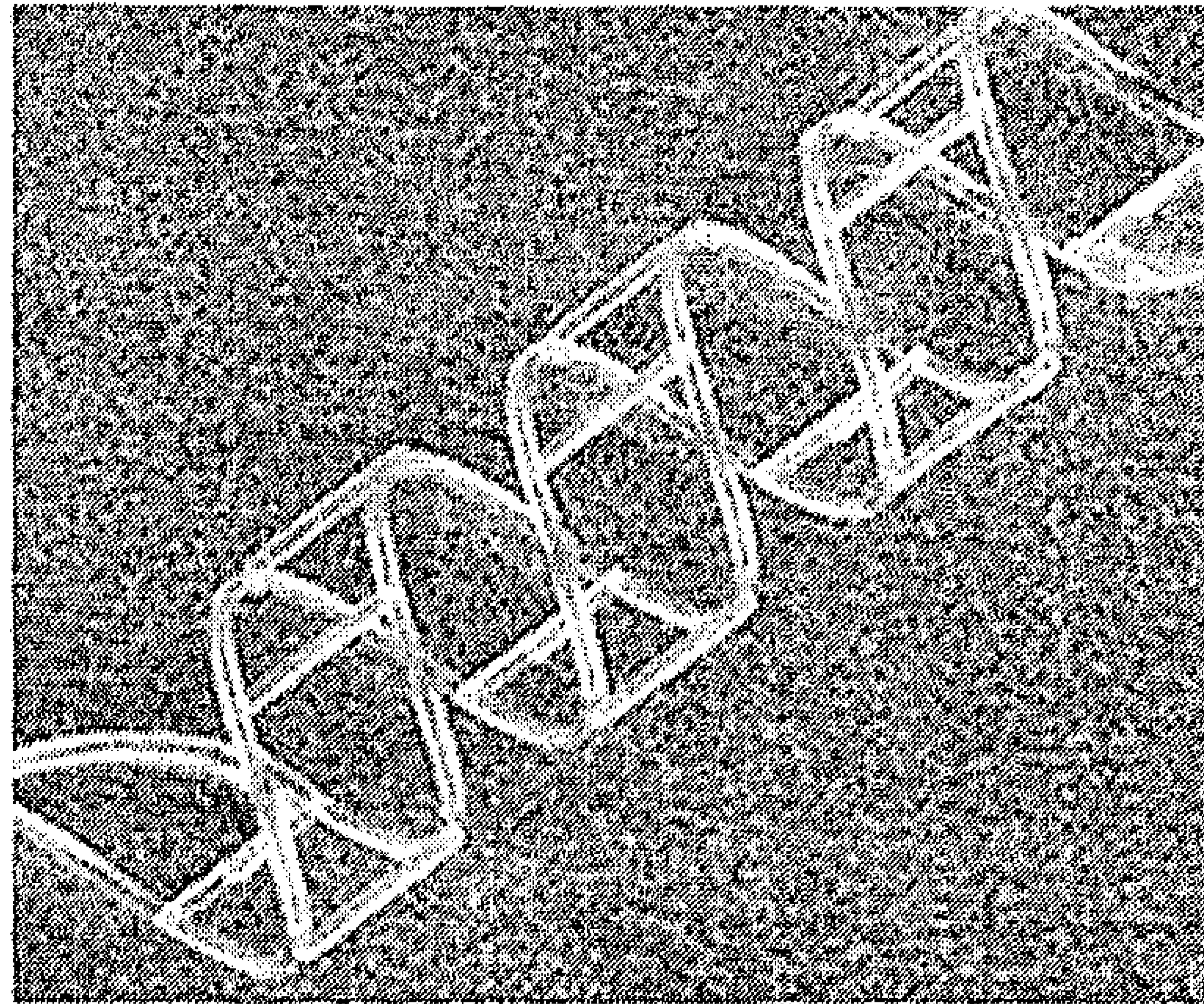
الأنبوب البلاستيكى الموصل للكهرباء الذى يساعد على إلتأم الأعصاب الطرفية التالفة ويحث السكر المخلوط مع البلاستيك على تجدد الوصلات العصبية ثم يذوب الأنبوب فى نهاية المطاف.

وتجرى حالياً الأبحاث الخاصة بإضافة مستحثات تنقل إلى بعض أنواع البلاستيك القدرة على قتل مسببات المرض كالبكتيريا بمجرد التلامس. ويمكن إنتاج أنواع كثيرة لاحصر لها من البلاستيك المضاد للبكتيريا بإضافة أنواع من المضادات الحيوية، أو من المطهرات للبوليمرات البلاستيكية، وتفيد هذة الأضافة فى التطبيقات التى تحتاج المعالجة فيها لفترات زمنية حيث يحرر البوليمر المواد العلاجية على فترات طويلة نسبياً. وسرعان ماظهرت تطبيقات كثيرة فى هذا المجال مثل تصنيع فرش الأسنان المبيدة لجراثيم والمحارم ولعب الأطفال، ولكن يعيب هذة الطريقة أن هذة المنتجات تفقد فاعليتها بمرور الوقت. وتم حل المشكلة بإستخدام نوع من المطاط المضاد للميكروبات ذى الطاقة الهائلة المتجددة للتخلص من الجراثيم. ولهذا المطاط قدرات غير مسبوقة لقتل البكتيريا والفيروسات والفطريات أيضاً، ولهذا التطبيق الأخير مدى أوسع من التطبيقات المرتقبة لهذة التقنية مثل تصنيع الكثير من الأمدادات الطبية كالقفازات والمرايل والقسطرات والعوازل الطبية المطاطية التى تستطيع أن تمنع سهولة أنتشار الأمراض التناسلية.. إلى تصنيع البضائع الأستهلاكية المتضمنة أوعية الطعام وزجاجات تغذية الأطفال الرضع. ويحتوى المطاط المستخدم على ذرات الكلور والتى تستنفذ ببطء ومن الممكن تجديد نشاط الكلور بعد إنتهاء مفعولة بوضع المطاط السابق استخدامة فى أى محلول مثل محلول الكلور المبيض المستخدم فى غسيل الملابس.

البوليمرات القابلة للتحلل الحيوى والمستخدمة فى المجال الطبى: بدأت الأبحاث فى النصف الأول من القرن العشرين على المواد التخليقية المصنوعة من حامض الجليكوليك وأحماض α ألفا– هيدروكسى الآخرى التى مهدت لظهور بوليمرات غير ثابتة بدرجة عالية للأستخدام الصناعى على المدى الزمنى البعيد. وأثبتت خاصية التحلل الحيوى فائدتها الهامة فى التطبيقات الطبية خلال العقود السابقة. فقد أمكن تحضير بوليمرات من حامض الجليكوليك وحامض اللاكتيك والتى وجدت لها استخدامات صناعية عديدة، وأمكن بعد ذلك تحضير مركبات أخرى مثل:

poly(dioxanone)، poly(trimethyllene)، poly(ε–caprolactone)

هوموبوليمرات وكوبوليمرات، ولاتزال الأبحاث مستمرة على مركبات أخرى مثل: polyanhydrides، polyorthoesters، po;yphosphazenes وغيرها من المركبات البوليمرية القابلة للتحلل الحيوى.



شكل رقم (161) صورة توضح مانع لضيق الشرايين من بوليمر قابل للتحلل الحيوى مصنوع من خلطة تحتوى على بولى لاكتيد مع كربونات تراى ميثيلين.

كيمياء البوليمرات القابلة للتحلل الحيوى: قد تكون البوليمرات القابلة للتحلل الحيوى إما طبيعية أو تخليقية. وبشكل عام فإن البوليمرات التخليقية توفر خصائص أكبر من تلك البوليمرات الطبيعية حيث يمكن تحويرها للحصول على الكثير من الخصائص والمميزات، بالأضافة إلى توفر موادها الخام.

جدول رقم (172) بعض خصائص بوليمرات التحلل الحيوى.

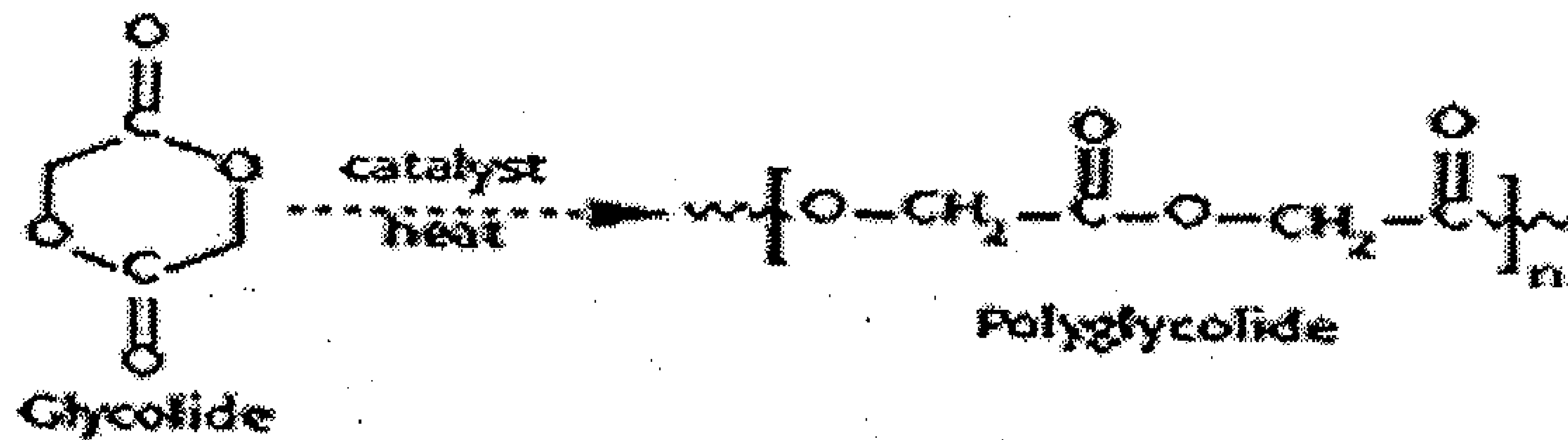
البوليمر	نقطة الإنصهار م°	Tg الزجاجية	زمن التحلل بالشهور
PGA	230 – 225	40 – 35	12 – 6
LPLA	173	65 – 60	أكبر من 24
DLPLA	عشوائية	60 – 55	16 – 12
PCL	63 – 58	- 65 إلى - 60	أكبر من 24
PDO	————	0 إلى - 10	12 – 6
PGA-TMC	————	————	12 – 6
DLPLG15/85	عشوائى	55 – 50	6 – 5
DLPLG75/25	عشوائى	55 – 50	5 – 4
DLPLG 65/35	عشوائى	50 – 45	4 – 3
DLPLG 50/50	عشوائى	50 – 45	2 – 1

وينبغى توفر الشروط التالية فى البوليمر المطلوب استخدامة فى المجال الطبى:

يجب أن يكون لة خصائص ميكانيكية تتوافق مع الأستخدام المطلوب، وأن يبقى قوياً حتى تبدأ الأنسجة المحيطة بة فى الشفاء والتعافى/ وألا يسبب أى استجابة سامة أو يسبب إلتهابات/ وأن يتم تحللة بيولوجياً بعد أداء مهمتة بدون أن يترك أى آثار/ وأن يكون سهل التشكيل فى الصورة النهائية المطلوب استخدامها / وسهل التعقيم. وتقوم الخصائص السابقة بالتأثير على أداء البوليمر القابل للتحلل الحيوى بالأضافة إلى اختيار المونومير والمادة البادئة وظروف التصنيع ومدى وجود المواد المضافة، وتؤثر العوامل السابقة بدورها على أمتصاص البوليمر للماء، وعلى درجات حرارة الأنصهار والأنتقال الزجاجى، والوزن الجزيئى، وعلى توزيع الوزن الجزيئى، والمجموعات النهائية، وتتابع التوزيع، وكذلك وجود بقايا من المونومير أو المواد المضافة. وبالأضافة لما سبق فإن العلماء الذين يعملون على البوليمر بمواد قابلة للتحلل الحيوى يجب عليهم تقييم كل هذة المتغيرات بالنسبة لكل تأثير على التحلل الحيوى. ولقد تم تحقيق التحلل الحيوى بالبوليمرات التخليقية ذات الروابط الغير ثابتة مائياً، أما أهم المجموعات الفعالة مع هذة الخصائص فهى الأسترات، الأنهيدريدات، أورثوأسترات، والأميدات. ومن أهم هذة المواد مايلى:

- **بولى جليكوليد** polyglycolide(PGA):

البولى جليكوليد هو أبسط بولى أستر أليفاتى خطى، ويتم تحضير مونومير الجليكوليد بالتركيب المزدوج للصيغة الجزيئيةdimerization لحامض الجليكوليك، ثم البلمرة بفتح الحلقة لتعطى مواد عالية الوزن الجزيئى مع 1 – 3 % مونومير متبقى.



معادلة تخليق بوليمر بولى جليكوليد polyglycolide(PGA)

وهذا البوليمر عالى البلورية(45 – 55) ودرجة أنصهار(220 – 225م^5)ودرجة أنتقال زجاجى35 – 40م^5 . ونظراً لدرجة البلورية العالية لذا فهو لايذوب فى معظم المذيبات

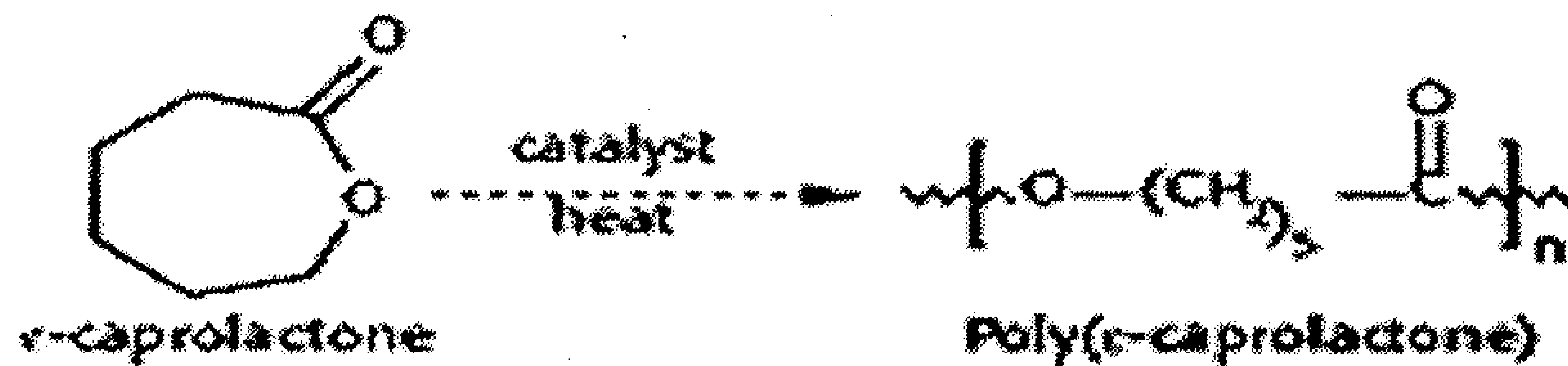
العضوية، ويستثنى من ذلك المركبات العضوية العالية الفلورية مثل hexafluoroisopr-panol . وتتميز الألياف المصنوعة من PGA بالقوة العالية وعالية الجساءة ويفقد البوليمر قوتة بنسبة 100 % بعد مرور 4 اسابيع ويمتص بالكامل فى خلال 4 – 6 شهور . ويمكن عمل بلمرة مشتركة للجليكوليد مع مونوميرات أخرى لخفض جساءة الألياف الناتجة.

- **بولى لاكتيد** polylactide(PLA) :

اللاكتيد هو دايمير حلقى لحامض اللاكتيك الذى يوجد فى فى صورتين من الأيزوميرات البصرية وتتميز بمقاومة عالية للشد وأنخفاض الأستطالة ولها عامل مرونة عالى، وبالتالى فهى مناسبة جداً فى التطبيقات الخاصة بتحمل الأحمال والضغوط كما هو الحال فى خطوط الالتحام.

- poly(ε-caprolactone) :

ينتج عن بلمرة فتح الحلقة لمركب poly(ε–caprolactone) بوليمر نصف بلورى تبلغ درجة انصهارة مابين 59 – 64م° ، ودرجة أنتقال زجاجى – 60م° .

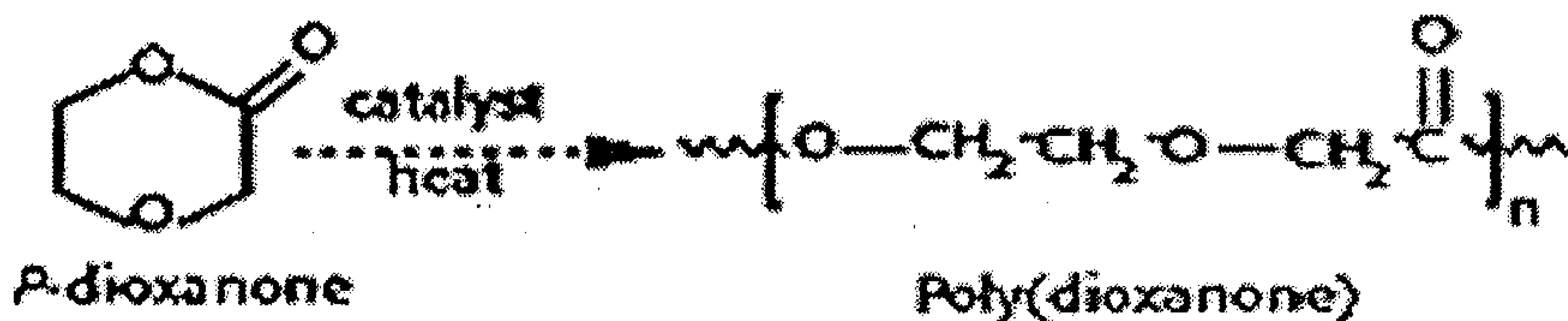


معادلة عملية تخليق مركب(poly(ε–caprolactone

ويتوافق هذا البوليمر مع الأنسجة وهو كثير الأستعمال فى أوربا فى خطوط الألتحام.

- poly(dioxanone)(apolyether-ester):

ينتج البوليمر ببلمرة فتح الحلقة لمركبp–dioxanone

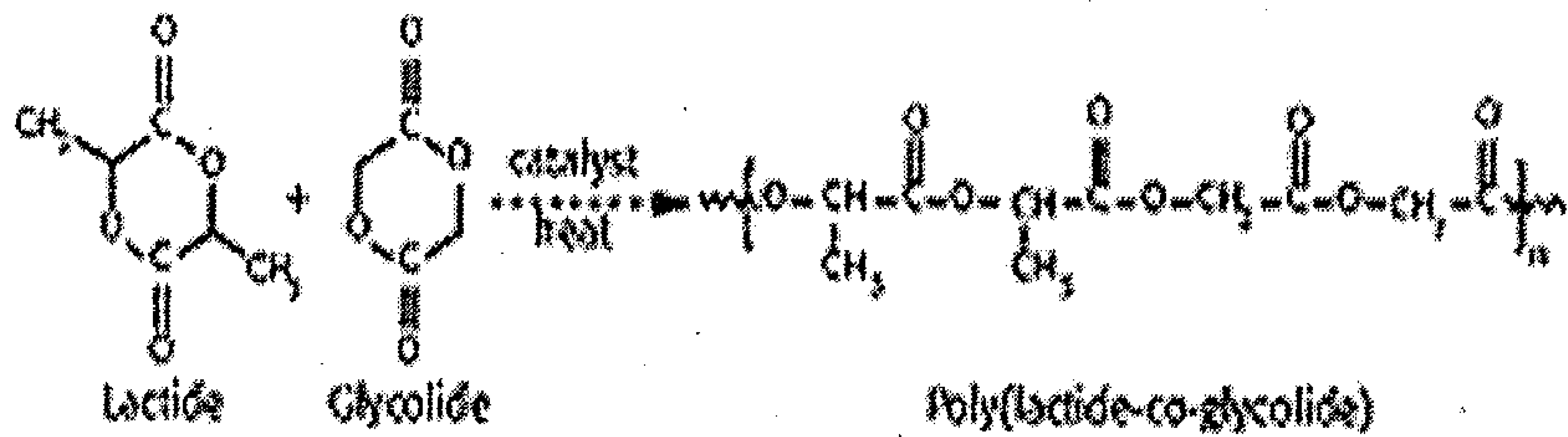


معادلة عملية تخليق مركب(poly(dioxanone)(apolyether–ester

تصل نسبة البلورية في هذا المركب إلى 55 % ودرجة انتقال زجاجي مابين – 10 إلى الصفر. ولابد من تصنيع البوليمر عند أقل درجة حرارة ممكنة لمنع تحول المادة إلى صورة المونومير. وليس للمركب أي تأثيرات سامة، وتفقد الخيوط 50% من قوتها المبدئية بعد مرور 3اسابيع وتمتص خلال 6شهور.

• poly(lactide-co-glycolide):

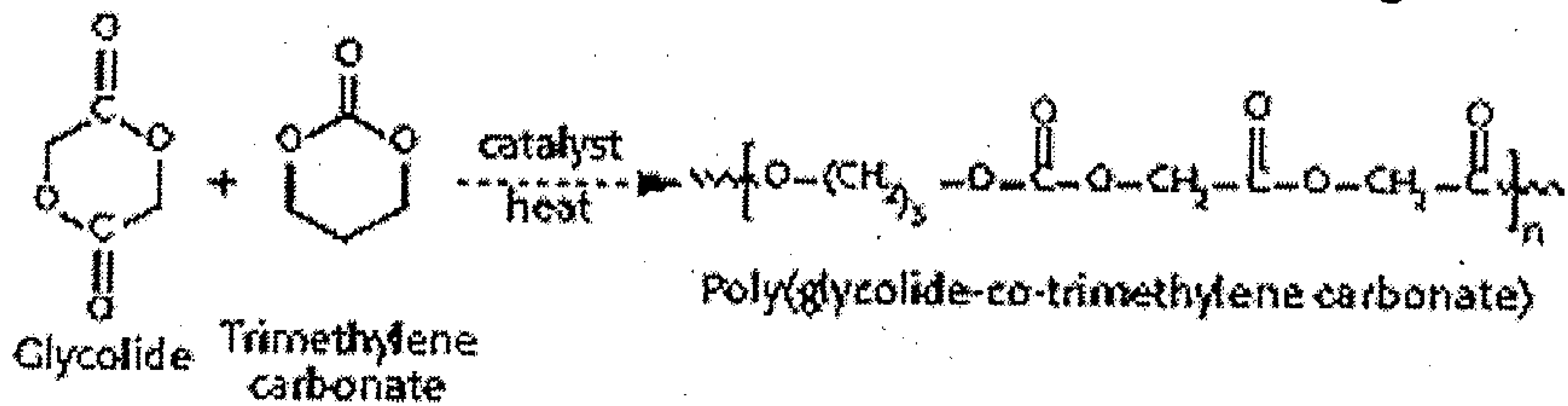
يمكن بإستعمال خصائص البولي جليكوليد وبولي (1 – لاكتيد) كنقطة بادئة أن يتم عمل بلمرة مشتركة للمونوميرين للحصول على توسيع لمدى خصائص الهوموبوليمر كما هو موضح في المعادلة التالية:



معادلة تخليق مركب . poly(lactide–co–glycolide) ε–caprolactone

وهنا لاتوجد علاقة خطية بين تركيب الكوبوليمر والخواص الميكانيكية وتكسير المواد. وعلى سبيل المثال، فإن كوبوليمر يتركب من جليكوليد بنسبة 50 % وdl لاكتيد يتحلل بشكل أسرع من أي من الهوموبوليمر. ويلاحظ ان كوبوليمراتL–lactide مع 25 – 70 % جليكوليد تكون عشوائية نتيجة تمزق أنتظام سلسلة البوليمر بالمونومير الأخر. كما أن كوبوليمر يتركب من 90 %جليكوليد و10 % lactide–L يمكن إمتصاصة في فترة قدرها 3 – 4 شهور، وهو يحتفظ بقوتة لفترة زمنية أطول.

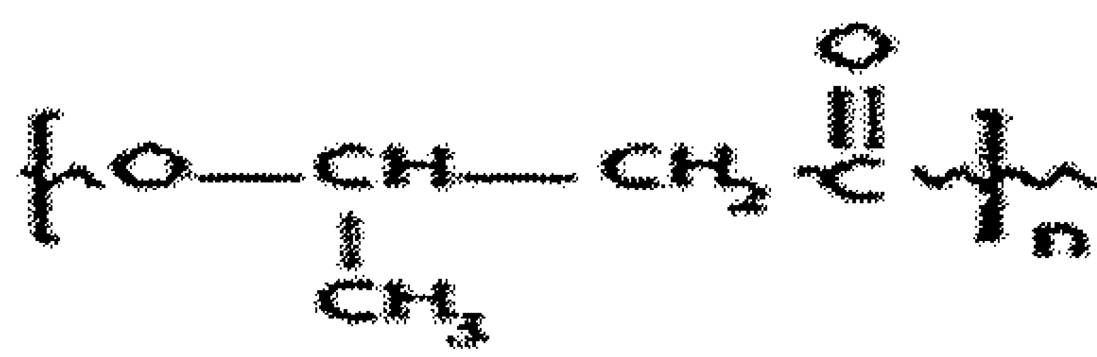
أما كوبوليمرات الجليكوليد مع كربونات تراي ميثيلين (TMC) فتسمى بولي جليكونات، كما هو موضح بالمعادلة التالية:

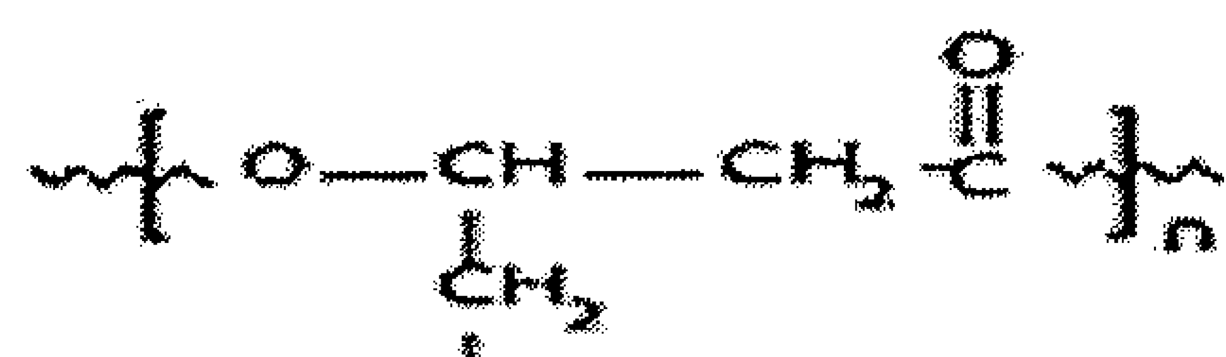


ويمكن لهذة المادة أن يمتصها الجسم خلال فترة تتراوح مابين 3 – 4 شهور.

بوليمرات أخرى قابلة للتحلل الحيوى وتحت التطوير:

بالأضافة للأستعمالات الطبية يمكن أستخدام هذة البوليمرات فى مجال التعبئة والسلع الأستهلاكية الأخرى. وتقوم بعض الشركات بتطوير طرق صناعة هذة البوليمرات لخفض تكلفتها مثل استخدام مجال الهندسة الحيوية للبوليمرات بإستخدام الكائنات الحية الدقيقة لأنتاج بولى أسترات تقوم بتخزين الطاقة، ومن أمثلة هذة المواد بولى هيدروكسى بيوتيرات (PHB) وبولى هيدروكسى فاليرات(PVH) فى شكل كوبوليمرات وقابلة للآستعمال فى المجال الطبى.





التركيب الجزيئى لنوعين من البولى أستر المهندس حيوياً والذى يستلزم وجود انزيمات خاصة للتحلل الحيوى.

وهوموبوليمر PHB بلورى وقصيف، بينما كوبوليمرات PHB معPHV تكون أقل بلورية وأكثر مرونة وأسهل فى عملية التشكيل. وتحتاج هذة البوليمرات وجود انزيمات للتحلل الحيوى ولكنها تستطيع أن تتحلل داخل مدى من الظروف البيئية. ويعتقد بعض العلماء أن أستعمال عديد الأحماض الأمينية(syntheticpoly(aminoacids التخليقية فى الأغراض الطبية الحيوية قد يكون أختياراً مقبولاً نظراً لتوفرها الواسع فى الطبيعة. ولكن من الناحية العملية نجد أن عديد الأحماض الأمينية النقية الغير ذائبة قليلة الأستخدام بسبب بلوريتها العالية والتى تجعلها صعبة التشكيل والتصنيع، كما ينتج عن ذلك بطء نسبى فى تحللها، ولكن يمكن عمل بلمرة مشتركة لعديد الأحماض الأمينية لتحوير خصائصها. ويمكن تصنيع البوليمرات المتحللة بيولوجياً بالطرق المعتادة فى تشكيل البلاستيك مثل التشكيل بالحقن، والتشكيل بالضغط، والتشكيل بالبثق. وينبغى مراعاة إبعاد الرطوبة عن العبوات قبل بدء عملية التصنيع لمنع التحلل المائى، كما يجب مراعاة جفاف المادة وتجفيفها فى حالة الضرورة قبل التشكيل لأستبعاد الرطوبة. ونظراً لأن معظم البوليمرات القابلة للتحلل الحيوى يتم تحضيرها بعملية بلمرة فتح الحلقة، لذا يوجد إتزان ديناميكى حرارى للآمام، أو تفاعل البلمرة والتفاعل

العكسى الذى ينتج عنة تكوين المونومير. وتؤدى درجات حرارة التشكيل العالية إلى تكوين المونومير خلال عملية التشكيل أو البثق. ويعمل الوجود المتزايد للمونوميرات كمادة ملدنة على تغيير الخواص الميكانيكية للمواد، كما يمكن أن تعمل كعامل مساعد يؤدى لتحلل المنتج، ولذا يراعى تصنيع وتشكيل هذة المواد عند أقل درجة حرارة ممكنة.

العوامل التى تسرع من تحلل البوليمر: وجود عامود فقرى محب للماء، وجود كثير من المجموعات الطرفية النهائية المحبة للماء، إنخفاض نسبة البلورية، وجود مسامية عالية، وصغر حجم المنتج المستخدم. لقد ظل العلماء يبحثون منذ 30 سنة عن مواد بوليمرية جديدة يمكن التخلص منها نهائياً بمجرد الأنتهاء من استعمالها ويمكن أعادة تشغيلها بيولوجياً، إلا أن تفكك هذة المواد يمكن أن يعطى نواتج ثانوية غير بريئة. وتقوم عمليات وتطبيقات التحلل الحيوى فى الوقت الحاضر على استخدم قياسات تدل على حدوث تغيرات فى الوزن الجزيئى، كما يتم الفحص بالميكروسوب الأكترونى لدراسة مدى حدوث أى تغيرات فى الخواص. والحقيقة أن التغيرات المطلوب رصدها صعبة للغاية عندما تكون النواتج الثانوية تسير فى أوساط حية معقدة مثل مايحدث مع المواد التركيبية فى البيئة الخارجية، مع ملاحظة أنشطة الكائنات الحية الدقيقة، وقياس كمية الحرارة، وبالتالى إنتاج أو استهلاك مركبات خلال عملية التحلل الحيوى عن طريق التنفس. ويمكن أستخدام وإدخال نظائر الهيدروجين الذرية مثل نظير الديوتيريوم $({}_{1}^{2}H)$ وكذلك نظير التريتيوم $({}_{1}^{3}H)$ داخل جزىء عضوى مع تبادل النظائر الذرية فى الحالة الصلبة، وهى طريقة عالية الكفاءة فى حالة الأحماض الأمينية وهى تعتمد على تفاعل الديوتيريوم أو غاز التريتيوم على سطح صلب عالى التشتت مخلوط معة عامل مساعد معدنى مثل الروديوم، والبالاديوم، والبلاتين، على قاعدة مثل كبريتات الباريوم، أو كربونات الماغنسيوم، أو أوكسيد الألومنيوم، أو الفحم. كما تم استعمال حامض اللاكتيك الذى يحتوى على بولى استرات اليفاتية تم تعليمها بذرات ذات نشاط اشعاعى وتم اختبارها داخل حيوانات صغيرة ومراقبة ظهور نواتج ثانوية بعد تشتت المادة فى أوساط كبيرة معقدة.

الفصل الثالث والعشرون

البلاستيك الموصل للكهرباء

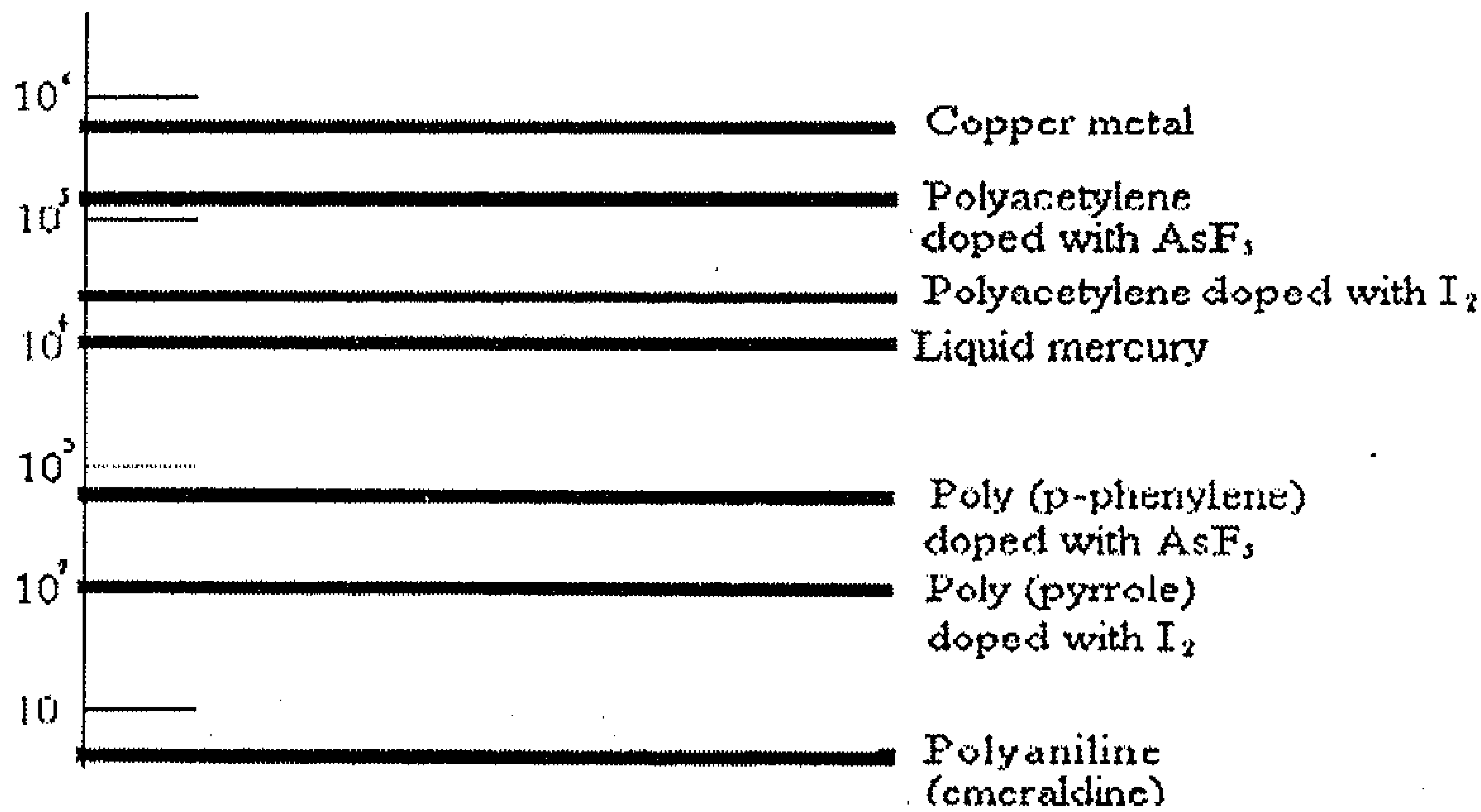
(الثورة العلمية فى مجال البلاستيك)

من المعروف أن البوليمرات هى مواد عازلة للكهرباء إلا أن البوليمرات الموصلة هي نوع من البوليمرات الموصلة للكهرباء. ولها استخدامات كثيرة منها الأنف الألكترونى حيث تلعب البوليمرات الموصلة دور المجسات، فإذا رش عطر ما، يتحسس البوليمر الموصل ويرسل موجات كهرومغناطيسية إلى الأعصاب على أنه أنف طبيعى. والبلاستيك الموصل للكهرباء ما هو إلا نوع من المعادن العضوية والبلاستيك، فحتى عقود قليلة مضت شاع عن البلاستيك أنه مادة عازلة للحرارة وللتوصيلية الكهربائية. هذا الأكتشاف الذى يجمع النقيضين: العزل والتوصيل فى مركب واحد سيفتح مجال واسع لتطبيقات واستخدامات متباينة للبلاستيك. ولقد أعلنت الأكاديمية الملكية للعلوم أن الأمريكى ألان هيجر والنيوزيلندى ألان ماكديارميد واليابانى هيديكى شيراكاوا فازوا بجائزة نوبل للكيمياء لعام 2000م لتطويرهم وتحويرهم نوعاً من اللدائن المتبلمرة لتصبح موصلة جيدة للكهرباء شأنها فى ذلك شأن المواد المعدنية الموصلة للكهرباء، الاكتشاف أدى إلى إضافة تحسينات على الأفلام وشاشة التلفزيون وإلى تطوير أجهزة ألكترونية حديثة من عازل إلى موصل. معلوم أن البلاستيك يستخدم عادة كعازل فى الأسلاك الكهربائية، لكن العلماء الثلاثة أظهروا أن من الممكن إجراء تحويرات على المادة لتحويلها إلى مادة موصلة للكهرباء. ويتطلب ذلك إنتاج جزيئة تحمل بصورة متبادلة أواصر مفردة ومزدوجة في ذرات الكربون التى تشكل عمودها الرئيسى، مما يعنى إزالة الإلكترونات فى عملية التأكسد، أو إضافتها فى عملية الأختزال. وينتج عن عملية إزالة وإضافة الإلكترونات تحول البلاستيك إلى مادة موصلة للتيار الكهربائى. ووجد الأكتشاف تطبيقات فى غاية الأهمية خصوصاً فى مجال تطوير الأفلام الفوتوغرافية وتصنيع المرشحات الواقية من الأشعة الكهرومغناطيسية التى توضع على شاشات الكومبيوتر، إضافة إلى تصنيع نوافذ بإمكانها منع دخول أشعة الشمس الضارة. ومن التطبيقات المهمة الأخرى أيضا انتاج الخلايا المولدة للطاقة الشمسية وتصنيع شاشات تلفزيون أفضل وتطوير الهواتف المحمولة.

ويقول بيان الأكاديمية السويدية، مانحة الجائزة، إن هذا الاكتشاف قد يستخدم في الصناعة الألكترونية لتحسين أداء أجهزة الكومبيوتر واختصار أحجامها، إلى درجة تركيبها في ساعاتنا اليدوية بدلاً حملها فى حقائب. كما بينوا أن أكسدة البولى أسيتيلين بالكلور أو البروم أو اليود سيجعلة عالى التوصيلية الكهربية مما كان فى الأصل. فما أهمية هذا الأكتشاف؟ تبرز أهمية هذا الأكتشاف فى تغيير مفهومنا عن البلاستيك المعروف بأنة عازل للكهرباء وغير موصل لها، ولذلك جرت العادة فى استخدامة كعازل للأدوات والأجهزة الموصلة للكهرباء، ولكن هؤلاء العلماء طوروا فى أواخر السبعينات بوليمرات موصلة للكهرباء لتصبح مجال بحث مهم لخبراء الكيمياء والفيزياء. هذه المعجزة تمت فى أول الأمر باستخدام بوليمر عديم الفائدة التطبيقية يسمى بولى اسيتيلين Polyacetylene وعن طريق التحكم فى ظروف بلمرته تم التحكم فى التواجد الفراغى للروابط الكيميائية المزدوجة لتصبح فى الوضع cis بدلاً من الوضع trans وبهذا أمكن للبولمر الجديد أن ينقل التيار الكهربائى . هذه المناورة الكيميائية البسيطة مكنت من تطبيقات صناعية كانت تعد ضرب من الخيال مثل إنتاج بطاريات بلاستيكية خفيفة الوزن بديلاً عن تلك المعدنية الثقيلة الوزن .وبهذا جعلت هذه البطاريات المطورة والخفيفة الهواتف النقالة حقيقة ماثلة للعيان. وهذا النوع من البلاستيك يدخل كذلك فى أفلام التصوير، وفى عوازل شاشات الكومبيوتر، وفى تصنيع الخلايا الشمسية وشاشات التليفونات الصغيرة وفى تصنيع شريحة الأتصال للهواتف النقالة، وهى كذلك أساس عمل بطاقات الصرف البنكية و ما يشابهها من البطاقات الشخصية. يستخدم هذا البلاستيك كذلك فى صناعة أشباه الموصلات عصب أجهزة الحاسب الآلية الحديثه، كما يستخدم أيضاً فى بعض أجهزة إصدار أشعة الليزر. وبهذه التقنية الفريدة أمكن إنتاج ما يعرف بنوافذ المبانى الذكية Windows Smart المكونة من زجاج مغطى بطبقة بلاستيكية خاصة تغير من شفافيتها عند مرور تيار كهربائى ،لذا فان هذه النوافذ فى الأيام المشمسة تكون داكنة اللون مما يساعد على تقليل أشعة الشمس والحرارة. كما هو معلوم فإن وصف الذكاء ليس محصوراً على النوافذ المشرعة ولكنة أكثر إرتباطاً بإنتاج الأسلحة الذكية والقنابل والصواريخ الذكية والطائرات الخفية مثل طائرة الشبح Stealth المكسوة بنوع خاص من هذة البوليمرات يمكنة إمتصاص موجات الميكروويف الصادرة عن الرادار وبهذا يصعب رصد وإكتشاف هذة الطائرة. إن إكتشاف هذا النوع من البلاستيك الموصل للكهرباء مكن من إكتشاف أنواع أخرى لاتقل غرابة

مثل البلاستيك المشع للضوء عند مرور التيار الكهربى، وكذلك إنتاج المغناطيس البلاستيكى الذى بإمكانة توليد مجال مغناطيسى في حالة توليد شعاع ليزر عند طول موجة معين على نوع خاص من البوليمرات .كما فتح هذا الأكتشاف أفاقاً واعدة لتطبيق هذة الظاهرة فى العديد من مجالات العلم والتكنولوجيا المختلفة مثل استخدام هذة المواد فى تصنيع الصمام الثنائى الباعث للضوء LED بدلاً من أشباة الموصلات، أو أستعمال البولى إيثيلين المحور كمضاد للكهربية فى السجاد والمستخدم فى تغليف أرضية المسارح ودور السينما، واستخدامها فى شاشات الكومبيوتر لحماية المشاهد من الأشعاع الكهرومغناطيسى، بالأضافة إلى أستعمال هذة المواد فى تصنيع الخلايا الشمسية والهواتف النقالة وشاشات التليفزيون.

إن هذة التطبيقات وغيرها تؤكد على أن هذا الأكتشاف يضاهى من حيث أهميتة العلمية والتكنولوجية أكتشاف وتصنيع الليزر، أو أكتشاف ظاهرة التوصيل الفائق، أو استخدام اشباة الموصلات فى الصناعات الألكترونية. سوف نحاول فى السطور التالية إلقاء الضوء على الأساس النظرى لتفسير هذة الظاهرة وأفاق تطوير البوليمرات الموصلة وتطبيقاتها الواعدة فى ميادين العلم والتكنولوجيا. و عملية أكسدة البولى أستيلين بإستعمال بخار الكروم أو البروم أو اليود لجعل أغشيتة عالية التوصيل الكهربى تسمى التطعيم على غرار التطعيم الذى يجرى لأشباة الموصلات.

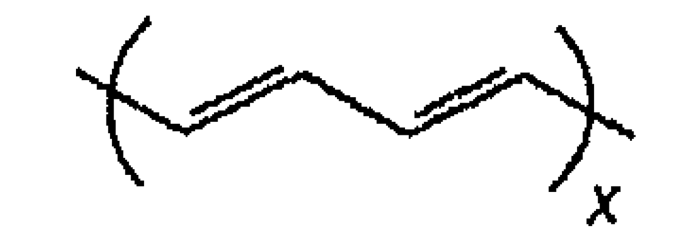


شكل (162) سلم لوغاريتمى للتوصيلية الكهربية لعدد من البوليمرات مقارنة مع بعض المعادن.

إن الصفة الأساسية للبوليمرات الموصلة هى وجود الروابط الثنائية المقترنة conj-gatedفى تركيبها بحيث أن الروابط بين الكربون تتعاقب بين المفردة والمزدوجة. وتحتوى

كل رابطة مزدوجة على رابطة كيميائية.قوية تسمى رابطة σ بالأضافة إلى رابطة أضعف تسمى رابطة باى(Л) . وعلى أية حال فإن وجود الروابط المقترنة ليس كافياً وحدة لأن تصبح المادة البوليمرية موصلة كهربياً بل إن ذلك يتطلب حقن حاملات شحنة على شكل الكترونات أو فجوات وهذا ماتحققة عملية التطعيم. وتستعمل البوليمرات الموصلة اليوم فى عدد كبير من التطبيقات مثل مانعات التآكل والمكثفات المدمجةcompact capacitors والمقاومات الكهرومغناطيسية فى الحاسبات الألكترونية وفى النوافذ الذكية التى لها قابلية التحكم فى مقدار الضوء المسموح لة بالنفاذ، كما تدخل فى صناعة الترانزستورات والصمامات الثنائية الباعثة للضوء، والليزرات المستعملة فى شاشات التليفزيون المستوية والخلايا الشمسية. ومما يعزز التطبيقات المتنامية للبوليمرات الموصلة وأفاقها المستقبلية رخص ثمنها وسهولة تصنيعها بالأشكال المطلوبة.

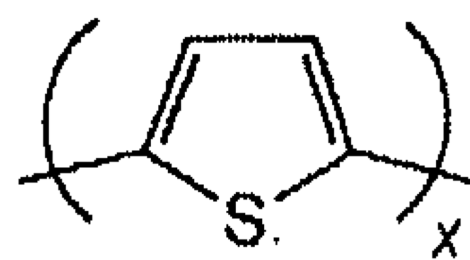
قصة أكتشاف البوليمرات الموصلة: تعود بداية أكتشاف البوليمرات الموصلة إلى العالم ليثبى الأنجليزى الأصل حيث تمكن من خلال الأكسدة الأنودية للأنيلين فى حامض الكبريتيك من الحصول على مادة موصلة جزئياً هي البولى أنيلين.



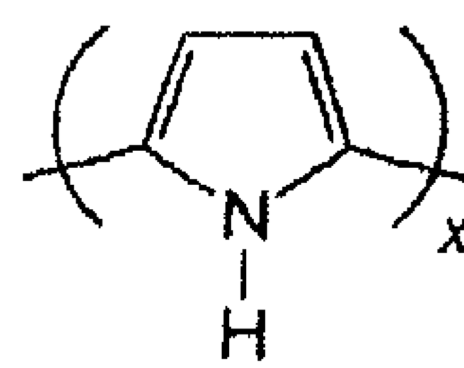
trans-polyacetylene



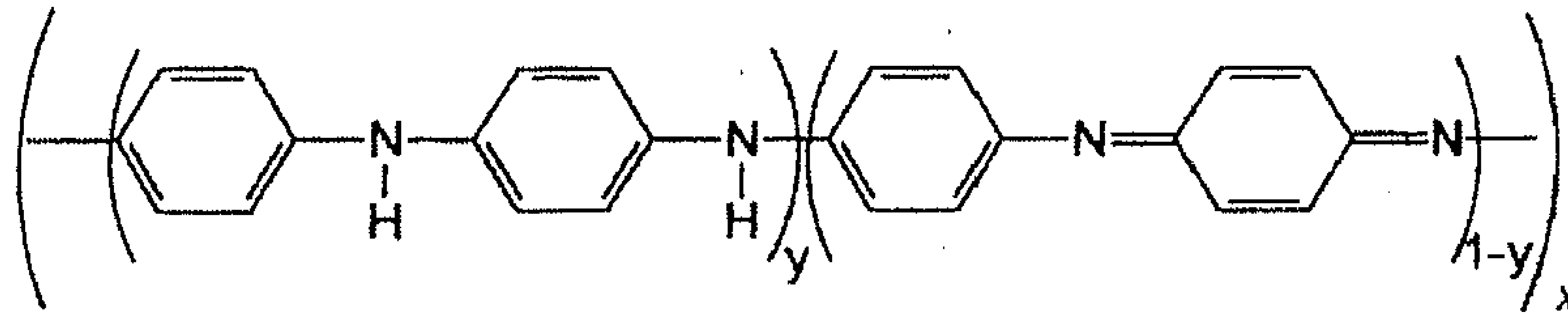
cis-polyacetylene



polythiophene



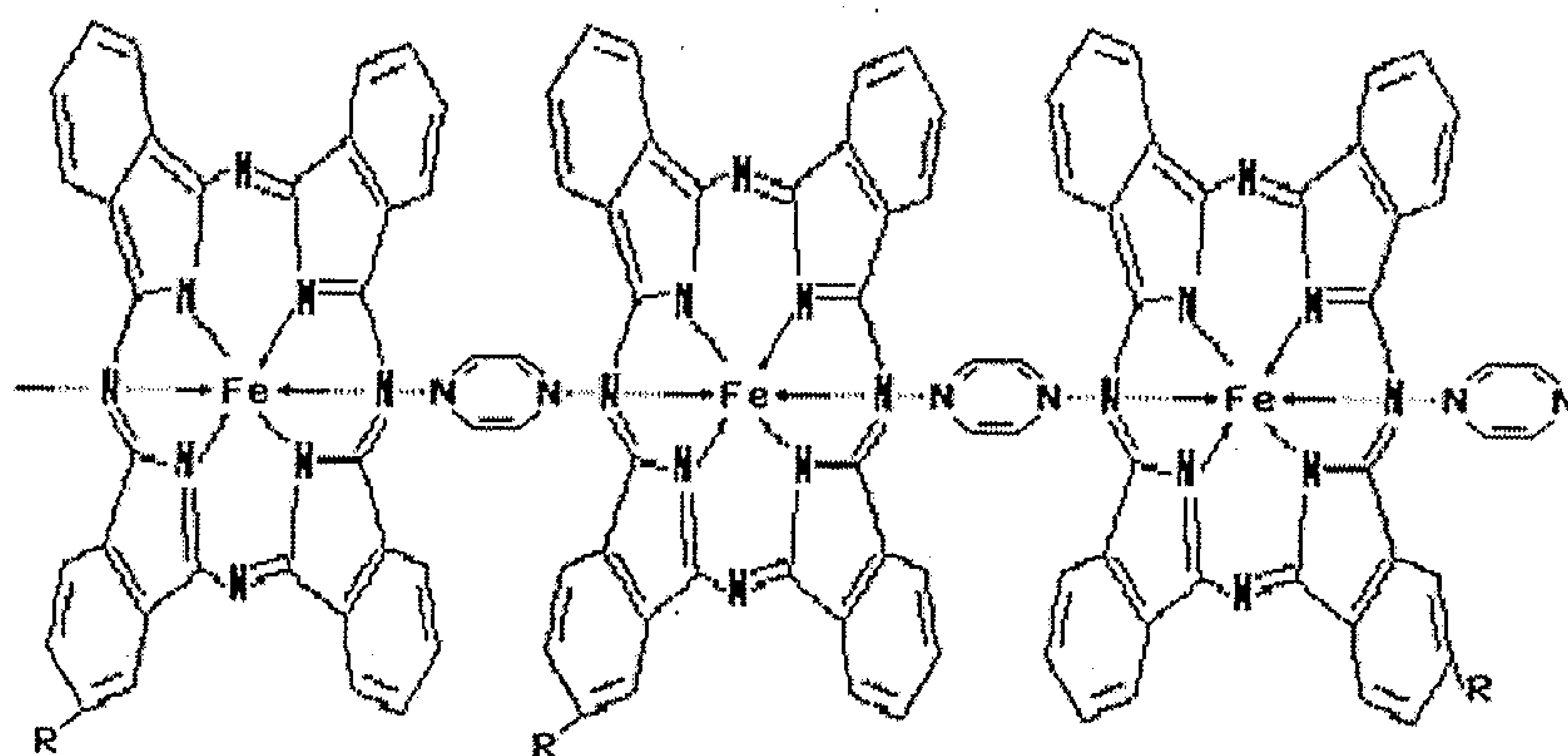
polypyrrole



polyaniline: leucoemeraldine (y = 1), emeraldine (y = 0.5), and pernigraniline (y = 0)

تركيب البولى أنيلين.

وفى بداية السبعينيات من القرن الماضى وجد أن المادة البوليمرية غير العضوية $(SN)X$ تصبح فائقة التوصيل فى درجات الحرارة المنخفضة. وقد عرف عن عدد من المركبات العضوية الموصلة أنها تصبح فائقة التوصيل فى درجات الحرارة المنخفضة وهى تشابة تلك التى أكتشفها جروم من فرنسا وبجكارد من الدانمارك. وعلى أية حال فإن البولى اسيتيلين هى المادة البوليمرية الموصلة التى فتحت أفاقاً رحبة فى هذا المضمار من البحث العلمى. وقد تم تحضير البولى أسيتيلين عام 1958م بواسطة العالم ناتا وجماعتة ببلمرة الأسيتيلين فى الهكسان $Et_3Al/(TiOPr)_4$ كمادة محفزة، وكانت المادة الناتجة عالية التبلور وذات تركيب منتظم كما كانت سوداء اللون وحساسة للهواء وغير قابلة للأنصهار والذوبان. وقد حاول ماكديار تحوير طريقة تحضير البولى أسيتيلين بمعاملتة باليود لتحضير أغشية البولى أسيتيلين. كما لاحظ شيراكاوا وايكدا أن معاملة أغشية البولى البولى أسيتيلين الفضية بالبروم أو الكلور يقلل من نفاذيتها للأشعة تحت الحمراء دون تغيير اللون، مما يشير إلى زيادة التوصيلية الكهربية. كما تمكن شيراكاوا من السيطرة على نسبة روابط السيس- ترانس المزدوجة بواسطة الأكسدة باليود التى تؤدى إلى الحصول على بولى أسيتيلين خال من العيوب ولة درجة عالية من التوجية. ومنذ بداية الثمانينيات من القرن الماضى درست بوليمرات موصلة أخرى تتضمن البولى بايرول وبولى ثايوفين وبولى فنيل فاينليدين وبولى أنيلين. ويبقى البولى اسيتيلين هو المادة البوليمرية الموصلة الأكثر تبلوراً لسهولة تأكسدة بالأوكسيجين فى الهواء وهو حساس للرطوبة. فى حين يمتاز كل من البولى بايرول والبولى ثايوفين بإمكانية تصنيعها بالهيئة المطعمة، كما أنها أكثر استقراراً فى الهواء.



شكل (163) مخطط لبوليمر موصل

تطبيقات البوليمرات الموصلة:

إن أهم مايميز استعمال البوليمرات الموصلة هو إنخفاض التكلفة مع ملاحظة أن المواد التالية قد دخلت بالفعل مجال التطبيق التجارى:

1 – البولى انيلين المطعم: يستخدم كموصل كهربائى ولتدريع وحماية الدوائر الألكترونية من الأشعة الكهرومغناطيسية، كما يصنع كمادة مانعة للتآكل.

2 – بولى (إيثيلين دايوكسى ثايوفين): يطعم بحامض بولى ستيرين الكبريتى – polystrenesulfonic acid ليصبح مادة طلاء مضادة للكهربية الأستاتيكية، كما يستعمل فى الأجهزة البوليمرية الباعثة للضوء.

3 – مشتقات بولى (فنيلين فينيليدين poly(phenylene vinylidene)): تستعمل فى وسائل العرض فى أجهزة الهاتف الجوال.

4 – مشتقات بولى (داى الكيل فلورين)polt(dialkylfluorine): تستعمل كطبقات باعثة للضوء فى أجهزة العرض الفيديوى الملون.

5 – مشتقات بولى (ثايوفين): تعد من المواد الواعدة فى تصنيع ترانزستورات تأثير المجال، كما تستخدم فى تعليم البضائع لتسجيل أسعارها فى محلات التسوق.

6 – بولى بايرول: أختير كطلاء لأمتصاص الأشعة المايكروية وخاصة فى الطائرات الأمريكية القاذفة المسماة بالشبح التى لايمكن أكتشافها بالرادار، كما تستخدم كطبقات رقيقة فى أجهزة التحسس المختلفة.

البلاستيك المضىء: اكتشف العلماء مادة بلاستيكية جديدة مصنوعة من مادة بى. بى. فى بولى فنيلين فنلدين تسمى البوليمرات المضيئة، والتى تعطى أشعاعات واضحة للعيان عند مرور تيار كهربى فيها، ويمكن تحويل مادة البوليمر إلى طبقات خفيفة جداً مما يجعلها ذات استخدامات متعددة مثل صناعة شاشات التليفزيون أو الكومبيوتر ويمكن طيها وحملها فى حقيبة يدوية، أو فى صناعة هواتف نقالة رخيصة الثمن، وعند شحن الملابس المصنوعة من هذة المادة بالطاقة الكهربائية عن طريق توصيلة خاصة تتحول إلى مايشبة شاشة عرض سينمائية. كما طور العلماء مرآة عجيبة مصنوعة من طبقات رقيقة من هذة المادة البلاستيكية الجديدة حيث يقولون أنها أكثر من المرايا العادية إضاءة وأنعكاساً . ويعتقد العلماء أن للمرايا الجديدة قابلية عكس موجات ضوئية مكبرة جداً تصل إلى 99 % من الضوء الذى يرتطم

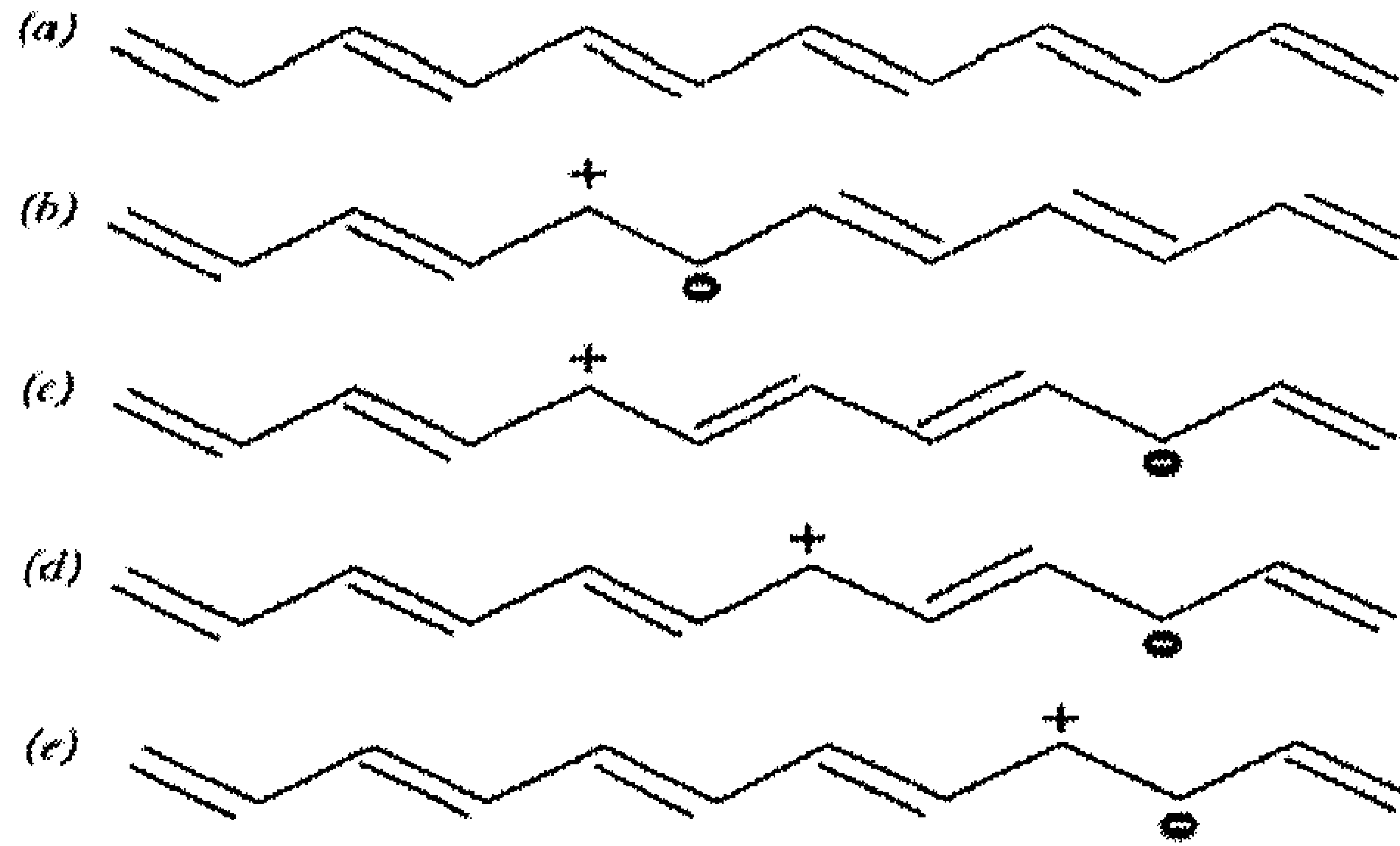
بها ، كما يمكن لهذة المادة الجديدة التى تدخل فى صناعة المرايا أن تحسن من أداء العديد من الأجهزة مثل شاشات الكومبيوتر وتطور أنواعاً جديدة من مركبات التجميل والزينة.

تحضير ودراسة بوليمرات عضوية فلزية جديدة موصلة كهربياً :

قام أحد الباحثين بتحضير متعددات السيلينيوم ثنائية الامين العطرية من تفاعل العطريات ثنائية الامين مع ثاني أكسيد السيلينيوم فى كحول إيثيلى عالى النقاوة فى درجة الغليان . ثنائيات الامين التى استخدمت هى :1،4 - فنيلين- ثنائى الامين ، 4،4 - ثيو- ثنائى الأنيلين ،- 1 ، 1 ثنائى الفينيلين-4،4 - ثنائي الامين ، 4،4 - ثنائى- ثيو- ثنائي الأنيلين . ثم درست خواص النواتج البوليمرية الأربعة من خلال تحليل العناصر ،الأطياف الالكترونية،أطياف الأشعة تحت الحمراء وأطياف الرنين النووى المغناطيسى للبروتون،ثم قيست الأطياف الالكترونية للمنتجات البوليمرية قبل وبعد تطعيمها(doping)وقورنت بدقة فيما بينها. عينت وقورنت تغيرات التوصيل الكهربى للتيار المستمر للمركبات الناتجة ، قبل التطعيم (10 %) وبعده ، وقبل التحميص (annealing) لمدة 24ساعة عند 100 درجة مئوية وبعده، بالحرارة فى المدى 300 - 500 درجة مئوية .تم تطعيم النواتج باليود بنسب مختلفة لدراسة تأثير التطعيم على التوصيل الكهربى للتيار المستمر . ضوعفت نسبة اليود من 2،5 % إلى5 ثم 10 حتى 20 وزنا % حتى تم التوصل إلى أحسن النسب التى تعطى أفضل توصيل كهربى ممكن فى درجات الحرارة العالية والمنخفضة على السواء، وهو % 10 . استخدم بعد ذلك عدد من المطعمات بالخلط بنسبة وزنية 10 % بالإضافة إلى اليود هى كلوريد الحديديك ، كلوريد الخارصين ، فوق كلورات الصوديوم وكبريتات النحاس . استخدم نوع آخر من التطعيم ، سمى التطعيم الكيميائى ، تم فيه إضافة أوزان متساوية من الناتج والمطعم ثم غلى المزيج فى الكحول الايثيلى لمدة عشرين دقيقة جرى بعده ترشيحه وغسله عدة مرات للتخلص من الكمية التى لم تتفاعل من المطعم ، ثم جفف ودرست خواصه الكهربية . تم تفسير نواتج التوصيل الكهربى فى الحالتين . لوحظ ارتفاع فى التوصيل الكهربي فى درجة حرارة الغرفة خاصة في حالة التطعيم الكيميائى باليود . ارتفع التوصيل الكهربي فى بعض العينات إلى10 - 7 سيمنز للسنتيمتر في درجة حرارة الغرفة وهو توصيل كهربى أعلى من أشباه الموصلات وداخل حدود التوصيل الكهربي المنخفض . ويعزى سلوك المركبات الكهربى مع اليود بتكون

تبادل شحنات بينهما . تم تتبع تبادل الشحنات في الأطياف الالكترونية بدقة حيث ظهر نقصان فى طاقة امتصاص حزمة • Π – Π وزيادة فى طاقة امتصاص الحزمة • n Π – فى جميع الحالات التى درست.

تفسير ظاهرة البوليمرات الموصلة للكهرباء: تعزى التوصيلية الكهربية العالية فى المعادن إلى تواجد كثافة عالية من الألكترونات الضعيفة الأرتباط بالذرات، ويمكن لهذة الألكترونات الحرة أن تتحرك بسهولة من ذرة إلى أخرى تحت تأثير المجال الكهربى المسلط مما يسبب مرور تيار كهربى. وبصورة عامة فإن التوصيلية الكهربية للمواد تتحدد اعتماداً على قيمة فجوة الطاقة بين حزمة التكافؤ وحزمة التوصيل، ففى المعادن تكون هذة الفجوة ذات قيمة قريبة من الصفر وبهذا فإن مجالاً كهربائياً ضعيفاً يكون كافياً لجعل الألكترونات تتحرك مولدة تياراً كهربياً، أما فى أشباة الموصلات فإن قيمة فجوة الطاقة تكون بحدود واحد ألكترون فولت وبذلك يمكن بتأثير التهيج الحرارى، أو بالتطعيم الحصول على ألكترونات حرة فى حزمة التوصيل، وفجوات متحركة فى حزمة التكافؤ، تسهم فى التوصيل الكهربى. ولكن قيمة فجوة الطاقة فى العوازل تبلغ أكبر من 6 إلكترون فولت ولذلك يصبح من العسير جداً نقل ألكترونات إلى حزمة التوصيل، ولهذا يكون التوصيل الكهربى فى هذة الحالة ضعيفاً جداً. أما آلية التوصيل الكهربى فى البوليمرات الموصلة فإنها تتحقق بشرطين هما: وجود الروابط الثنائية المقترنة وإجراء عملية التطعيم. ودور التطعيم هنا هو أما إزالة أو أضافة الكترونات إلى البوليمر. على سبيل المثال فإن اليود I2 عند إضافتة لبوليمر يكتسب ألكتروناً ليتحول إلى آيون I3 فإذا أزيل الكترون من قمة حزمة التكافؤ لبوليمر مثل البولى أسيتيلين فإن الفجوة المتولدة لن تكون لها حرية الحركة بشكل تام كما هو متوقع من نظرية الحزم الكلاسيكية، أما إذا أزيل الكترون من ذرة كربون فإن آيوناً موجباً يسمى بولارون polaron سوف يتولد ويكون لهذا الآيون حركية عالية فى سلسلة البولى استيلين مما يسبب نقل الشحنة كما هو موضح بالشكل التالى ويتطلب ذلك درجة تطعيم عالية.



شكل (164)

الجذر الحر الموجب أو البولارون المتكون من إزالة إلكترون واحد من ذرة كربون مع بيان لحركة هذا البولارون.

عمليات ترسيب المحاليل الكيميائية وعلاقتها بالبلاستيك الموصل للكهرباء:

تعرف عملية تكوين الجل- المحلول بعملية ترسيب المحلول الكيميائية، وهى عملية تكنولوجية تستخدم على نطاق واسع فى مجال علم المواد وهندسة السيراميك، وهى تستخدم غالباً لأنتاج مركبات مثل الأكاسيد المعدنية بدءاً من محلول كيميائى يعمل كأساس لشبكة بوليمرية متكاملة. وتقوم ألكوكسيدات المعادن الناتجة وكلوريدات المعدن بالعديد من تفاعلات التحلل، وتفاعلات التكثيف المتعدد. وخلال الخطوات الكيميائية فإن المحلول يتحول وبشكل تدريجى إلى تكوين نظام ثنائى الطور مشابة للجل يحتوى على كل من طور السائل والطور الصلب معطياً شكل شبكة بوليمرية مستمرة. وفى حالة المواد الغروانية فإن حجم الجسيمات(أو كثافة الجسيمات) تكون قليلة لدرجة أن كمية مقبولة من السائل يلزم ازالتها بشكل مبدئى حتى تتضح خواص الجل. ويتم ذلك من خلال العديد من الطرق، وأبسط هذة الطرق هى السماح بوجود وقت كاف لحدوث الترسيب ثم صب السائل المتبقى. كما يمكن أستعمال طريقة الطرد المركزى للأسراع من عملية فصل الطور. ويستلزم أزالة السائل المتبقى(المذيب) فى عملية تجفيف والتى يصاحبها قدر محسوس من الأنكماش وزيادة الكثافة. ويعتمد المعدل الذى يتم من خلالة إزالة المذيب على توزيع المسام فى الجل. ثم يتم بعد ذلك إجراء معالجة حرارية (حرق) بصفة ضرورية للحصول على التكثيف العديد. ولتعجيل الخواص الميكانيكية والثبات التركيبى بعد تكبير حجم الجزيئات. وتمتاز العملية بأنها تتم عبر درجات حرارة غير مرتفعة. ويمكن

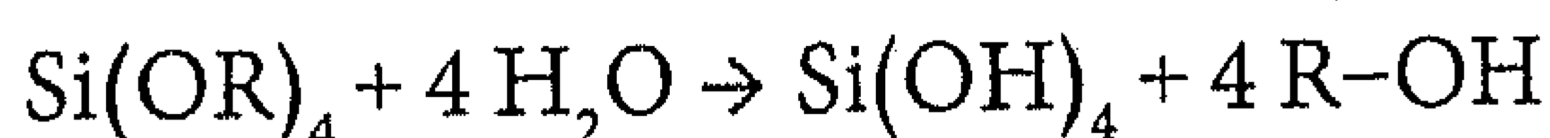
ترسيب الجل على أرضية خاصة للحصول على الفيلم (بالتغطية العميقة أو الطلاء المغزلى) ثم يتم سباكتة فى الشكل المرغوب(ألياف، زجاجيات، سيراميك، أغشية، ايروسولات) ثم تستخدم لتخليق أنواع من البودرة(على سبيل المثال، كريات مستديرة دقيقة). وهذة التقنية رخيصة وغير مكلفة ولايحتاج إلا لدرجة حرارة منخفضة. ويمكن إدخال صبغات عضوية وعناصر أرضية نادرة إلى السائل ويمكن تشتيتها فى المنتج النهائى. وتستخدم هذة التقنية فى إنتاج السيراميك وكذلك فى إنتاج أفلام رقيقة من أكاسيد المعادن، والتى تستخدم فى العديد من الأغراض الصناعية مثل الصناعات البصرية والألكترونيات ومجالات الفضاء، كما أن المركبات المشتقة من الجل تستخدم فى تطبقات دقيقة مثل الأنطلاق الدقيق للدواء والمركبات النشطة، والحساسات البيولوجية، وتكنولوجيا عمليات الفصل الغشائى(الكروماتوجرافى).

ولقد بدأ الأهتمام بعملية تكوين الجل- السائل فى منتصف الثمانينيات من القرن الماضى بملاحظةتحت ظروف حامضية مع تكوين مركب(tetraethyl orthosilicate (TEOS تحلل ثانى أوكسيد السليكون فى صورة الياف. وأهم المواد المستخدمة هنا هى ألكوكسيدات المعادن وكلوريداتها، وهذة المركبات ذات أهمية خاصة فى عملية تصنيع البلاستيك الموصل للكهربية. ويحدث تحت بعض الظروف الكيميائية (وخصوصاً فى تكوين الجل بالعامل المساعد الحامضى) أن القوى البين جزيئية تعمل على تجمع الجزيئات وتكتلها مما ينشأ عنة نموها مع تكوين شبكة بوليمرية منخفضة الكثافة، ذات خصائص فيزيائية مميزة تستغل فى تصنيع الزجاج والسيراميك العالى الأداء.

عملية البلمرة: والكوكسيدات المعادن عبارة عن أفراد من عائلة المركبات العضوية المعدنية والتى تمتلك فيها المركبات العضوية ذرة معدنية واحدة أو أكثر فى الجزىء. ويلاحظ أن ألكوكسيدات المعادن تشابة الكحولات مع ذرة معدنية (alkoxides (R–O–M



$$Si(OR)_4 + H_2O \rightarrow HO\text{–}Si(OR)_3 + R\text{–}OH$$

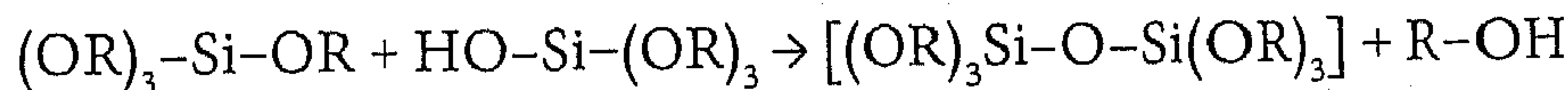


$$Si(OR)_4 + 4\,H_2O \rightarrow Si(OH)_4 + 4\,R\text{–}OH$$



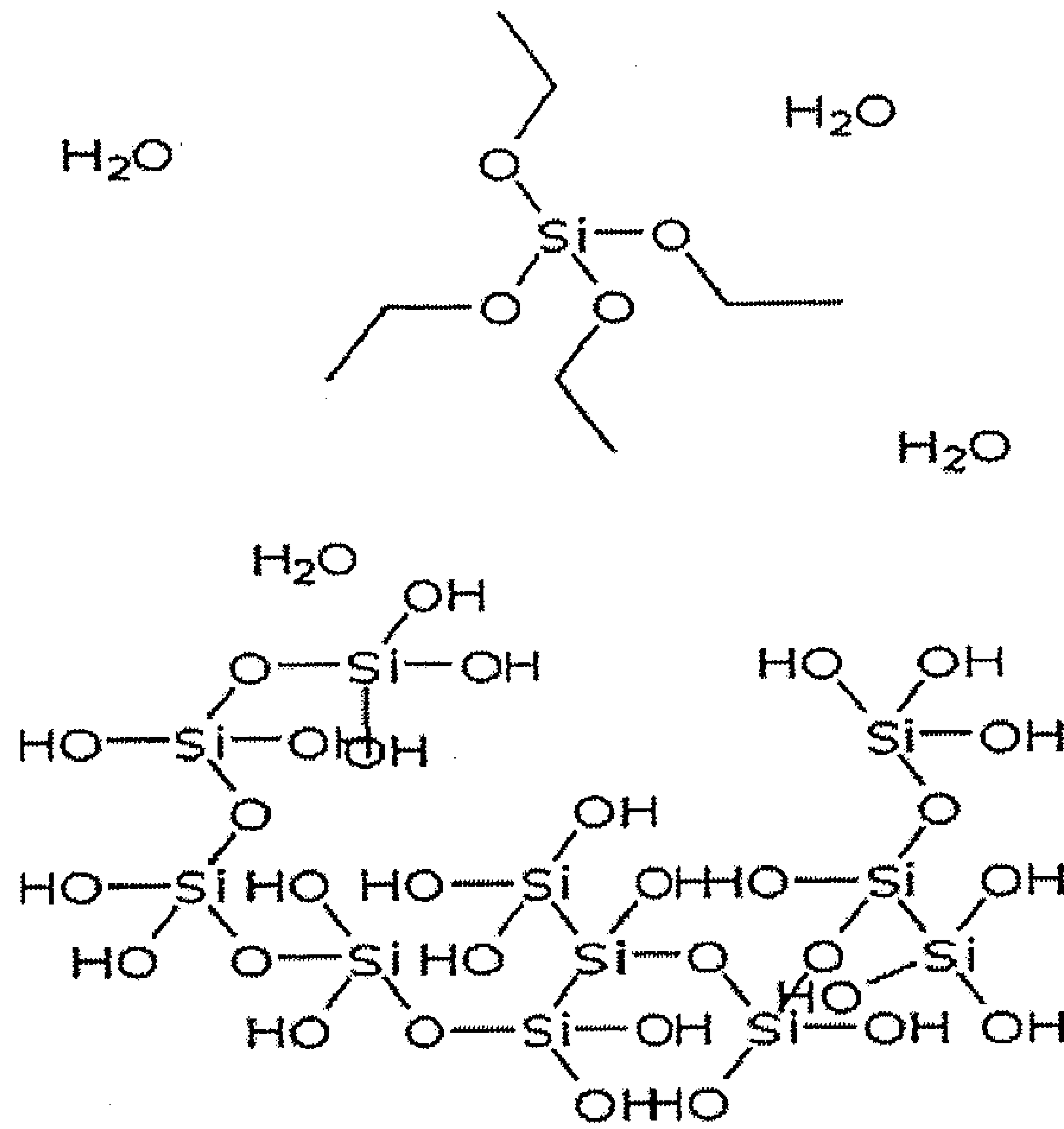
$$(OR)_3\text{–}Si\text{–}OH + HO\text{–}Si\text{–}(OR)_3 \rightarrow [(OR)_3Si\text{–}O\text{–}Si(OR)_3] + H\text{–}O\text{–}H$$

أو



$$(OR)_3\text{–}Si\text{–}OR + HO\text{–}Si\text{–}(OR)_3 \rightarrow [(OR)_3Si\text{–}O\text{–}Si(OR)_3] + R\text{–}OH$$

كما تستخدم هذة البوليمرات فى صناعة الطلاءات الواقية، وصناعة ألياف وأفلام رقيقة.



أفاق واعدة للبوليمرات الموصلة: بالأضافة إلى ماذكر من التطبيقات التجارية فإن هناك الكثير من التطبيقات للبوليمرات الموصلة التى تجرى عليها الأبحاث والتى ينتظر منها أن تحدث قفزات نوعية فى التكنولوجيا المعاصرة ومن أهمها:

1 - بطلاء مادة عازلة رقيقة من بوليمر موصل فإنة يمكن منع تكون الكهربائية الأستاتيكية التى قد تسبب أضراراً بليغة، ففى صناعة أجهزة الكومبيوتر يؤدى تفريغ الشحنة الفجائى للكهربية الأستاتيكية إلى تدمير الدوائر الألكترونية الدقيقة وخاصة الدوائر المتكاملة الحديثة.

2 - كثيراً من الأجهزة الكهربائية وخاصة أجهزة الكومبيوتر تولد إشعاعاً كهرومغناطيسيا ضمن مدى الترددات الراديوية والمايكروية عادة. وهذة يمكن أن تؤثر على الأجهزةً الكهربائية المجاورة. إن الأغلفة البلاستيكية المستخدمة فى هذة الأجهزة تكون شفافة لهذة الأشعة الكهرومغناطيسية، ولكن بطلاء هذة الأغلفة من الداخل بمادة بوليمرية موصلة فإنة يمكن إمتصاص هذة الأشعة. وتمتاز البوليمرات الموصلة المستعملة فى هذة الحالة بجودة التصاقها وتمددها الحرارى بنفس النسبة للأغلفة البلاستيكية وبإمكانية تصنيعها بأى سمك مطلوب.

3 – فى كثير من التطبيقات الألكترونية التى سيعمل فيها النحاس كتوصيلات كهربائية فإن عملية التصنيع معقدة ومكلفة، بالأضافة إلى كون النحاس ضعيف الألتصاق بألواح الدوائر الألكترونية، ولهذايمكن أن تستعمل اللدائن الموصلة كبدائل مناسبة لهذة الأغراض.

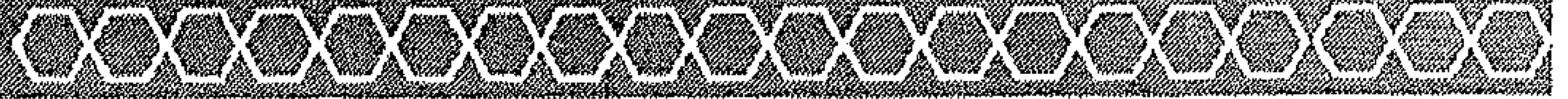
4 – بسبب الموائمة البيولوجية لبعض البوليمرات فإنها تستعمل لنقل إشارات كهربائية ضعيفة خلال جسم الأنسان، أى أنها تعمل كأعصاب صناعية. وهناك طموح لمحاكاة المخ البشرى بهذا الأسلوب، إلا أن هذة العملية غير واقعية فى الوقت الحالى.

5 – نظراً للأهمية القصوى لخفة الوزن فى الطائرات وسفن الفضاء فإن البوليمرات الموصلة تستعمل كتوصيلات كهربائية بدلاً من المعادن حيث أن كثافة البوليمرات تساوى عشر كثافة المعادن تقريباً.

6 – يمكن أستعمال البوليمرات الموصلة فى الدوائر المنطقية وبزمن غلق وفتح صغير جداً فى حدود 100 مايكروثانية وبعدد هائل من دورات التشغيل يبلغ 10 ملايين مرة.

7 – اعتماداً على قابلية البوليمرات الموصلة على تغيير خواصها الكهربائية عند تفاعلها مع مواد أخرى أو تأثرها بالرطوبة والحرارة فإنة يمكن استعمالها كمتحسسات، على سبيل المثال، لوحظ أن مقاومة بولى بايرول للكهربائية تزداد بوجود غاز مختزل مثل الأمونيا وتقل بوجود غاز مؤكسد مثل ثانى أوكسيد النيتروجين. وهناك نوع أخر من المتحسسات يسمى المتحسسات البيولوجية الذى يستفيد من قابلية اليود الثلاثى لأكسدة البولى اسيتيلين كوسيلة لقياس تركيز الجلوكوز حيث يتأكسد الجلوكوز مكوناً بيروكسيد الهيدروجين الذى يؤكسد آيونات اليود لتكوين أيونات اليود الثلاثى. وبهذا فإن التوصيلية الكهربائية تتناسب مع تركيز البيروكسيد وهذا بدورة يتناسب مع تركيز الجلوكوز.

8 – تعد البطاريات القابلة للشحن والخفيفة الوزن من أكثر التطبيقات الهامة للبوليمرات الموصلة حيث أن النماذج الأولية منها تعمل بكفاءة أفضل من بطاريات النيكل – كروم المستعملة حالياً. فالبطاريات البوليمرية مثل خلية بولى بايرول– ليثيوم تعمل بأكسدة وأختزال البوليمر، وخلال الشحن يؤكسد الأيونات السالبة فى المحلول الألكتروليتى



وبالتزامن فإن آيونات الليثيوم فى المحلول الالكتروليتى تترسب على سطح الليثيوم. وخلال التفريغ فإن الألكترونات تزال من الليثيوم مسببة دخول آيونات الليثيوم إلى الألكتروليت والمرور عبر الحمل والبوليمر المؤكسد. أما المواقع الموجبة على البوليمر فإنها تختزل محررة آيونات سالبة إلى الألكتروليت.

9 – يمكن للبوليمرات الموصلة أن تستعمل لتحويل الطاقة الكهربية مباشرة إلى طاقة ميكانيكية، وفى هذة الحالة يستفاد من التغيرات الكبيرة فى الحجم التى تحدث أثناء عملية التطعيم ومعكوسها لعدد من البوليمرات الموصلة.

10 – من التراكيب الواعدة مايسمى بالتراكيب الذكية وهى تراكيب لها القابلية على تغيير نفسها لتصبح أفضل، ومن الأمثلة عليها الزلاجات الذكية التى ظهرت حديثاً والتى لاتهتز أثناءالتزلج، وهذا يتحقق بإستخدام قوة الأهتزاز لتوليد قوة مضادة للأهتزاز، وكذلك أنظمة التحكم المرورية وأنظمة التحكم فى السيارات والقطارات.

11 – أستخدام البوليمرات الباعثة للضوء فى أجهزة الكومبيوتر الضوئى الذى طور حديثاً ليستخدم الأشارة الضوئية بدلاً من الأشارة الكهربية فى نقل المعلومات ومايوفرة ذلك من سرعة وكفاءة عاليتين. كما أن التطويرات المستقبلية تتيح سرعة انجازات العمليات وسعة الذاكرة للحاسبات الآلية المستقبلية تقدر بنحو 100 مليون مرة قدر المتوفر الأن.

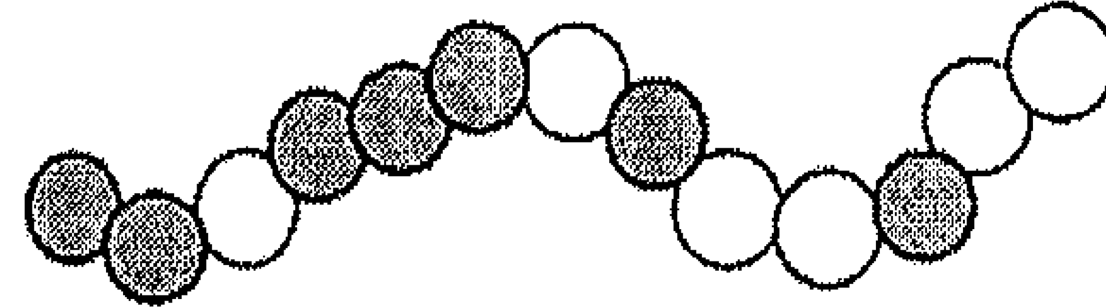
الفصل الرابع والعشرون

البوليمرات القابلة للذوبان فى الماء

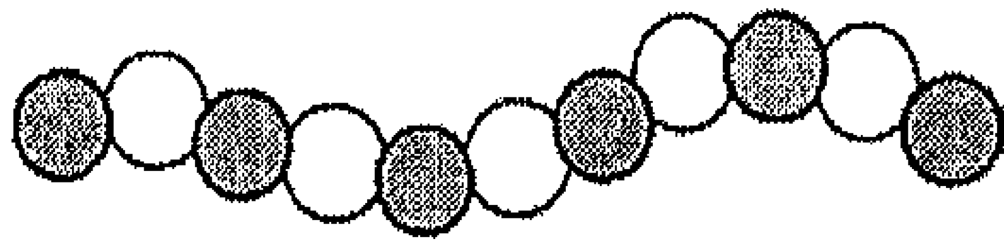
مقدمة: تمثل الجزيئات الكبيرة القابلة للذوبان فى الماء فئة متنوعة من البوليمرات تتراوح مابين البوليمرات الحيوية وثيقة الصلة بالعمليات الحياتية إلى البوليمرات التخليقية ذات الأستخدام التجارى الكثيف. و تقسيم البوليمرات القابلة للذوبان فى الماء إلى قسم البوليمرات الحيوية، والآيونية، والغير آيونية، والمؤتلفة المتجمعة، ويبنى كل ذلك على الملامح التركيبية لهذة البوليمرات.

الإعتبارات العامة:

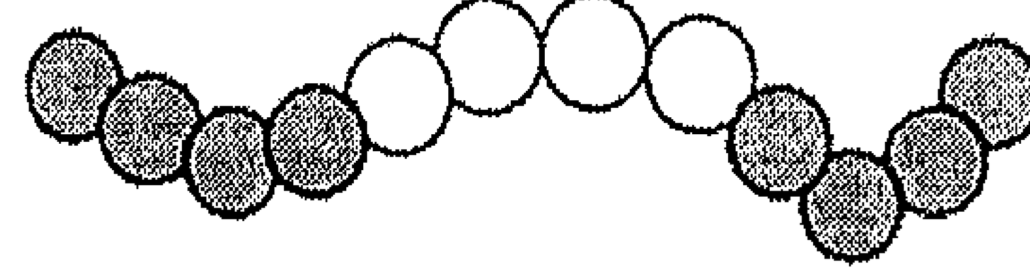
التركيب: يعتمد التركيب المبدئى مباشرة على طبيعة الوحدات المتكررة(طول الرابطة، التكافؤ، والزوايا) وكفاءة التركيبات ومواضع المجموعات عبر العمود الفقرى للبوليمر. ويمكن أن يشتق تركيب البوليمر من مونومير أحادى، على سبيل المثال، بولى إيثيلين أوكسيد، أو البولى أكريل أميد، أو من مونوميرات عديدة. وتوضع هذة الوحدات بشكل يعطى تركيبات عشوائية، أو وحدات تبادلية، أو بلوكات، أو مطعمة، أو تركيبات هندسية دقيقة مثل النجوم أو شجرية التفرع dendrimers كما هو موضح بالشكل التالى:



Random/statistical copolymer



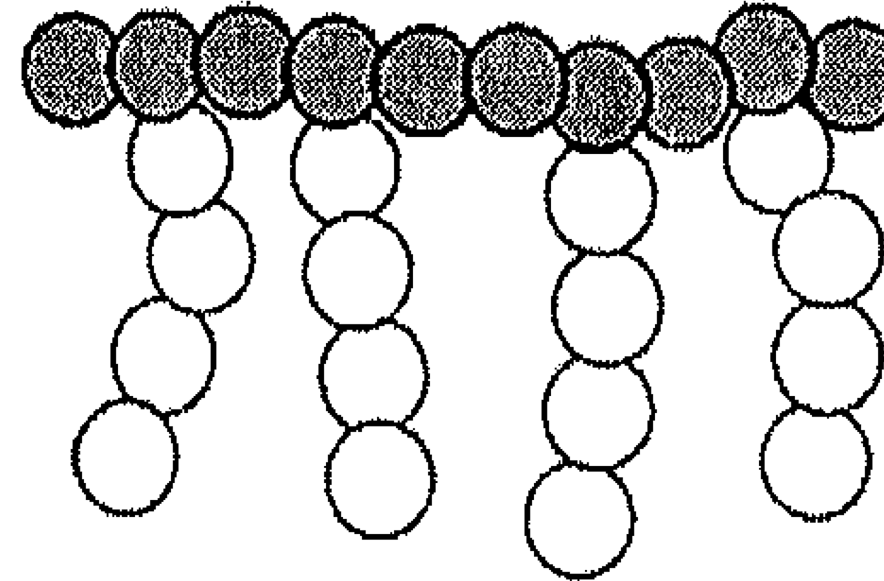
Alternating copolymer



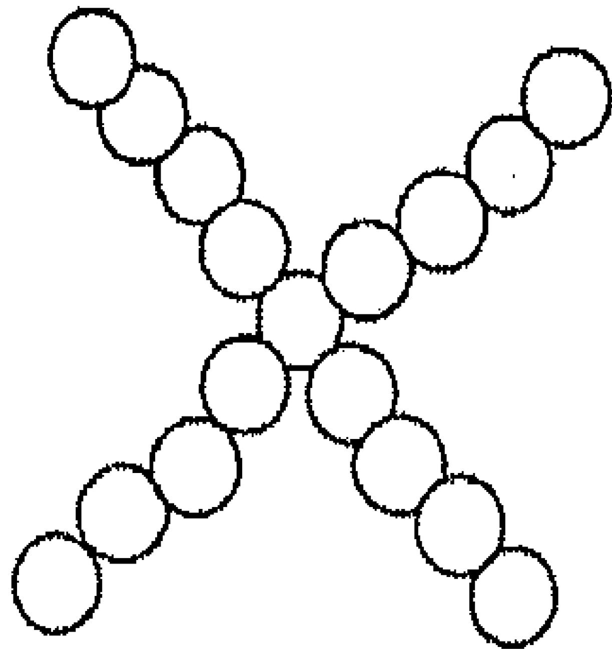
ABA triblock copolymer



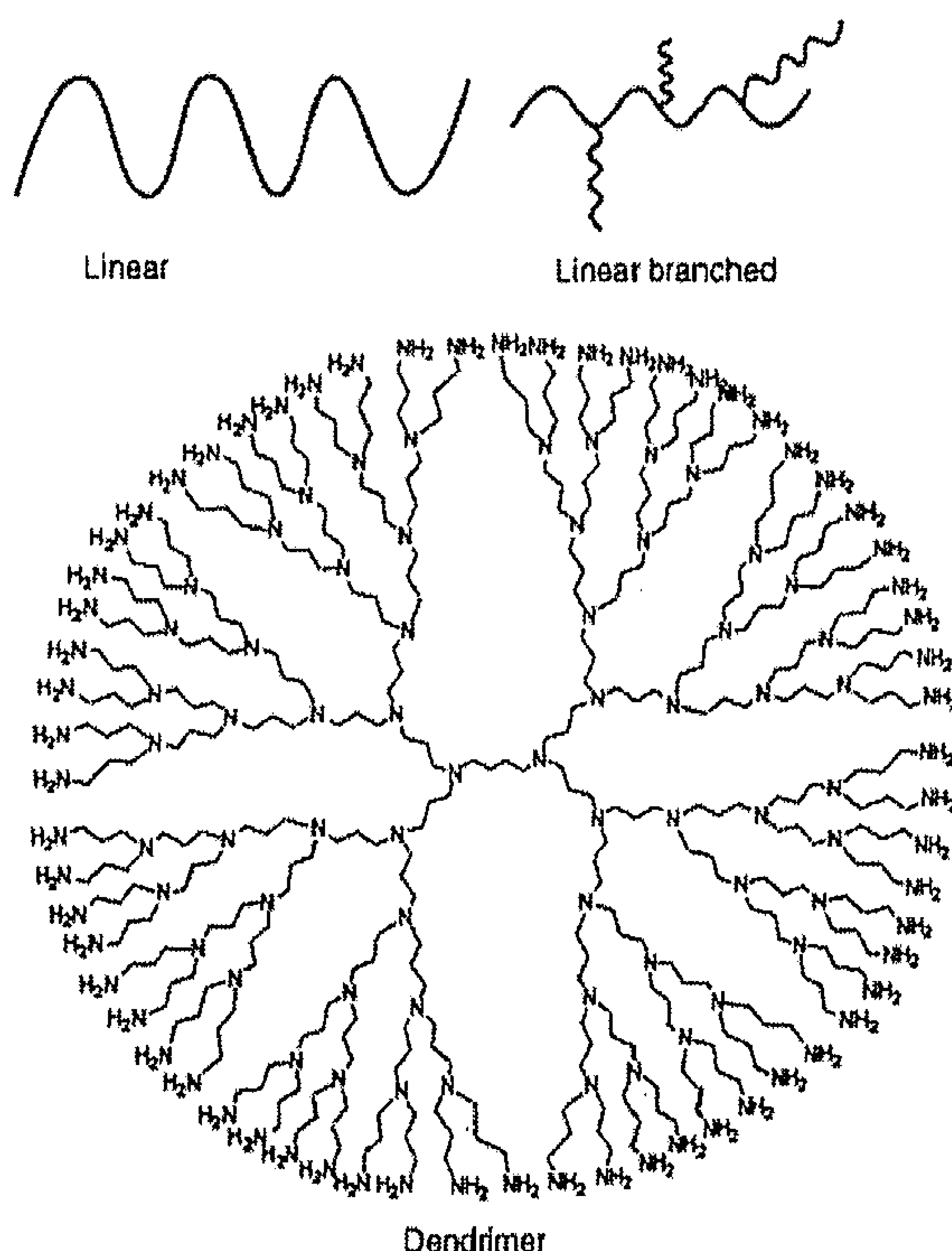
Block copolymer



Graft/comb copolymer

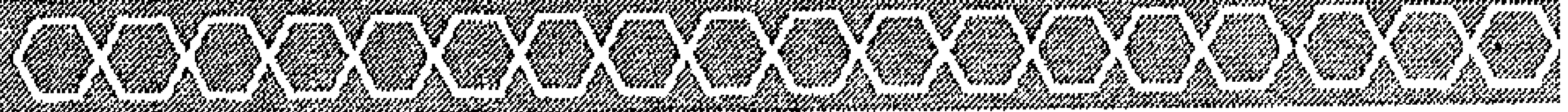


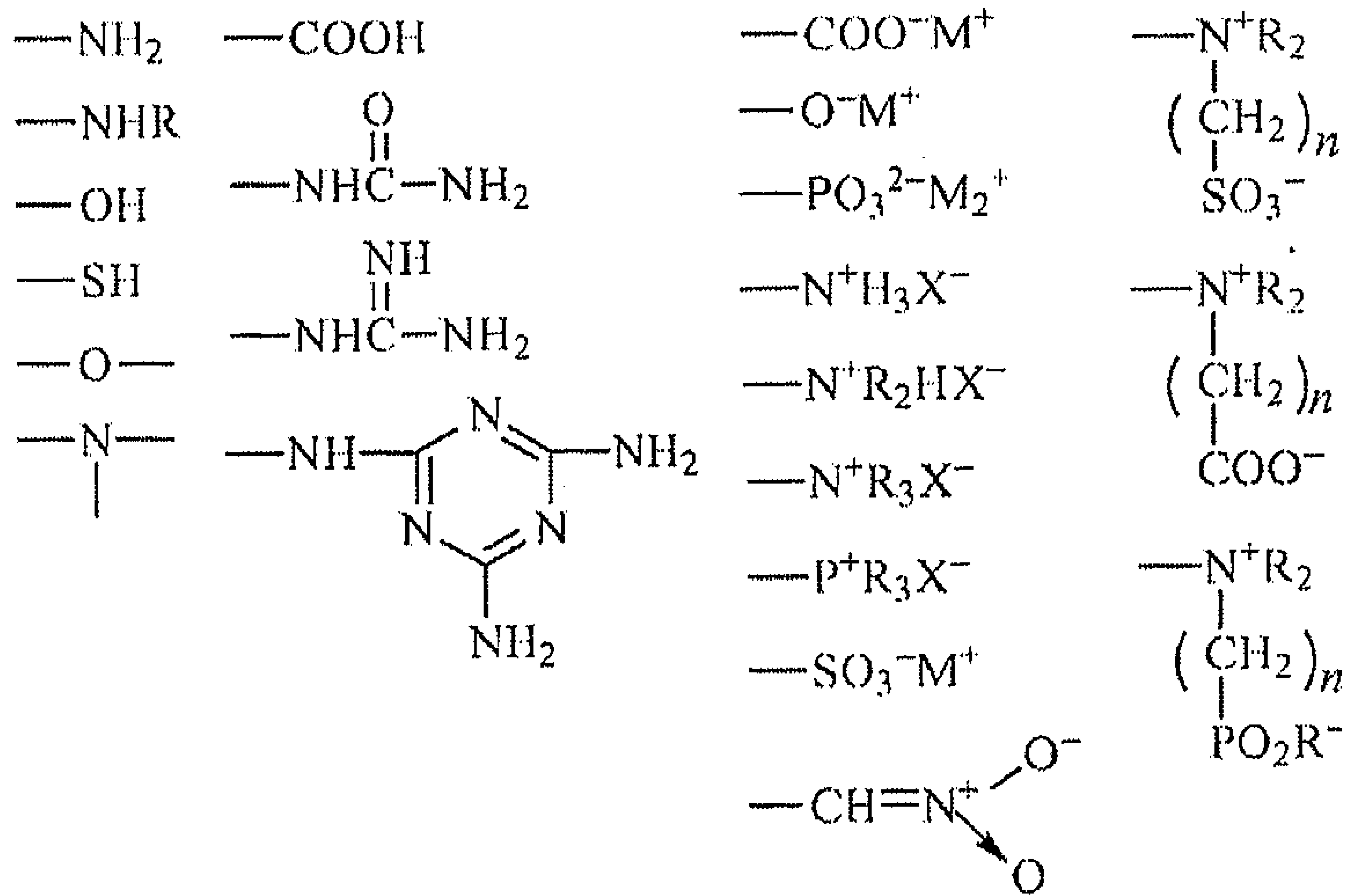
Star polymer



شكل(165) الشكل المعمارى التركيبى للبوليمرات التى تذوب فى الماء

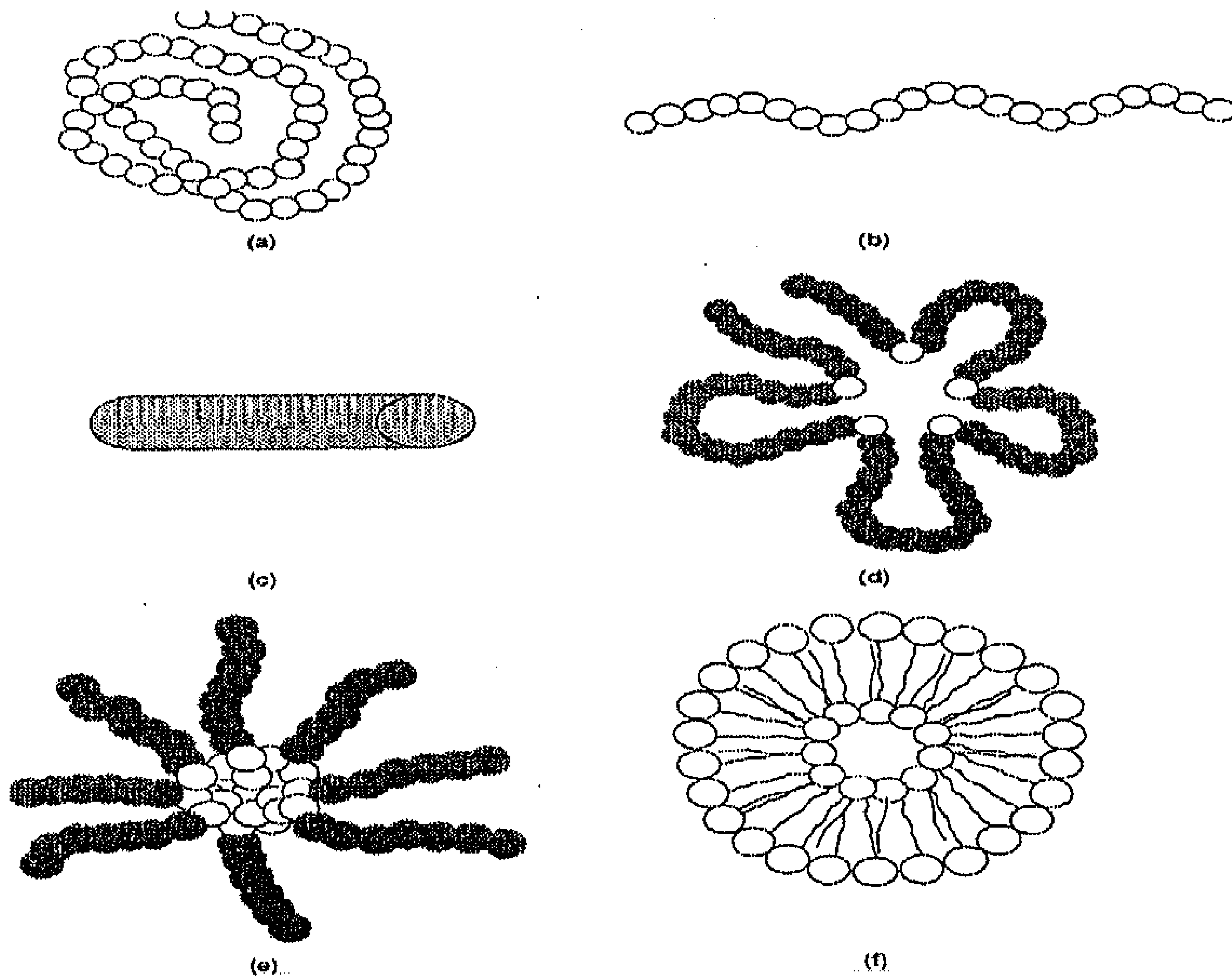
أما البوليمرات الحيوية مثل البروتينات وعديدة النويات فلها وحدات تركيبية متكررة عديدة تترتب بواسطة بلمرة النماذج المعايرة. والتركيبات الثانوية فى البوليمرات التى تذوب فى الماء ذات صلة بالشكل العام، والتأثيرات الجزيئية الداخلية مثل الروابط الهيدروجينية والتفاعلات الآيونية. وتتضمن التركيبات الثلاثية تفاعلات جزيئية داخلية وتفاعلات بوليمر – ماء. ويستلزم التركيب الرباعى تجمعات عديدة للسلسلة أو مايسمى بتعقيد المركب complexation. ويمكن لعدد كبير من المجموعات الفعالة أن تحقق الذوبانية فى الماء فى الكوبوليمرات. وتعتمد درجة الذوبانية على العدد، والموضع، والترددfrequency. كما تعتمد الأماهة على التفاعل عند المواضع القطبية (الروابط الهيدروجينية والآيونية).





أمثلة للمجموعات الفعالة التى تحقق الذوبانية فى الماء.

ويمكن للبوليمرات التى تذوب فى الماء أن يكون لها تركيبات تتراوح مابين ملفات عشوائية إلى مركبات بوليمرية دقيقة ومتباينة.



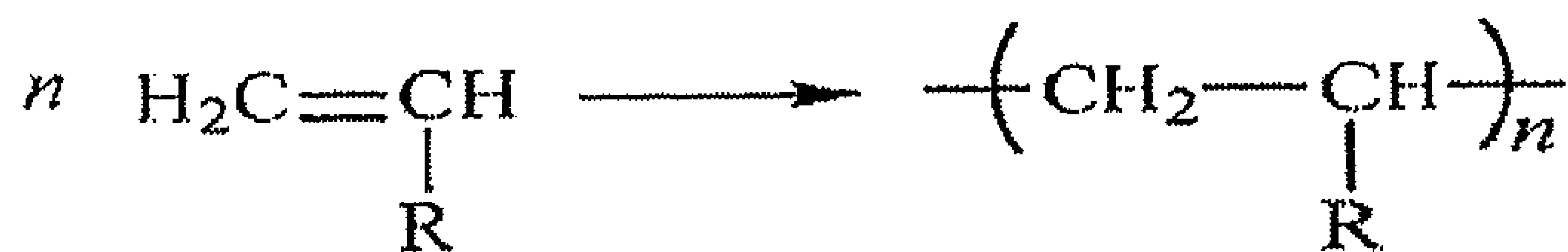
شكل (166) أعتماد التركيب على الأشكال الجزيئية للكوبوليمرات فى الأوساط المائية.

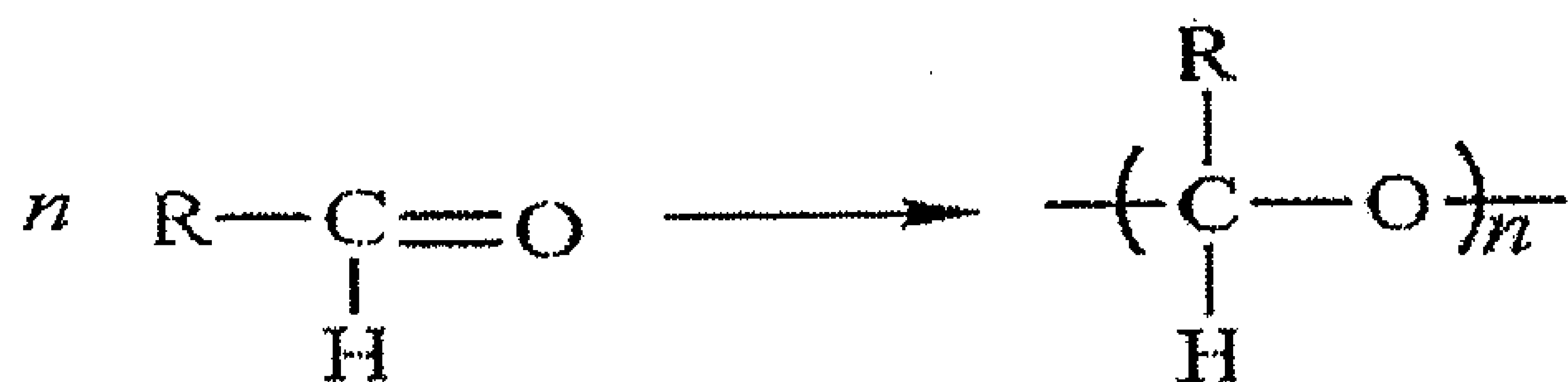
a = ملف عشوائى. b = ملف ممتد عشوائى. c = بوليمر يشبة العصى.

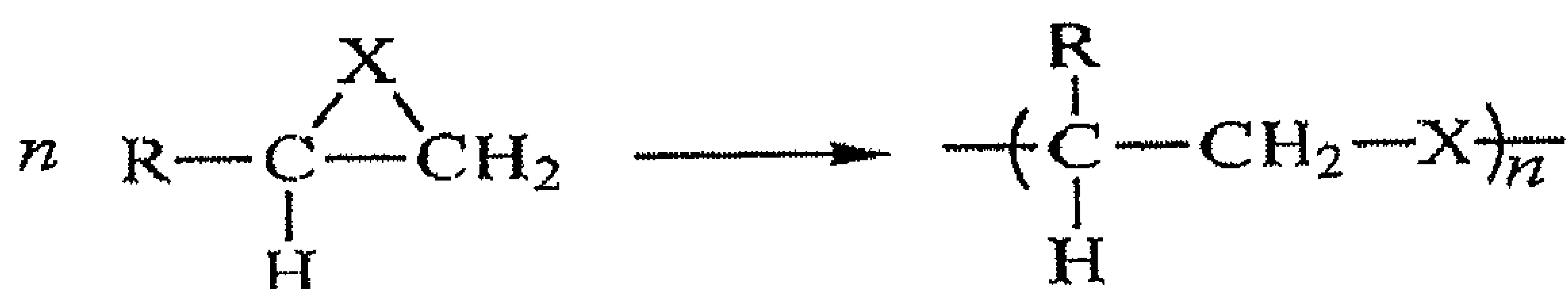
d = آيون غروانى أحادى. e= آيونات غروانية عديدة. F =مركبة حاملة.

ويلعب الماء دوراً شديد الأهمية فى تحديد الخواص والأستخدامات النهائية للبوليمرات فى المحاليل. ويمكن ترسيب بعض البوليمرات مثل بولى حامض الأكريليك أو بولى أكريل أميد من المحاليل المائية عند تبريدها، بينما يوجد بوليمرات مثل بولى إيثيلين أوكسيد، بولى بروبيلين أوكسيد أو بولى حامض الميثاكريليك تنفصل من المحاليل المائية عند تسخينها.

طرق التحضير: يتم تحضير البوليمرات التى تذوب فى الماء بآليات النمو بالخطوة-step growth أو نمو السلسلة. ويمكن أن يتكون نظام خطى أو متفرع من المونوميرات الأحادية أو المتعددة. ويمكن التحكم فى توزيع المونوميرات عبر العمود الفقرى أو السلسلة الجانبية بعدد من الطرق المتنوعة. ونجد فى معظم الحالات تقريباً أننا نحصل على أختيار التتابع بالتحكم الدقيق فى تفاعلية المونومير، وترتيب الأضافة، وكذلك ظروف التفاعل. ويتم تحضير معظم البوليمرات القابلة للذوبان فى الماء ذات النمو المتسلسل بتقنيات الجذور الحرة التقليدية. ويمكن إجراء تفاعلات تكثيف النمو بالخطوة فى مذيبات عضوية، وبين الأسطح، أو فى دعامة صلبة. وتستخدم الأسترات النشطة غالباً فى طرق المحاليل عند درجة حرارة منخفضة نسبياً لتعطى استرات قابلة للذوبان فى الماء أو البولى أميدات. ويتم صنع بولى ببتيدات تخليقية وعديدة النويات وعديدة السكريات بالأضافة المتتابعة لوحدات المونومير المحمية داخل دعامات البوليمر. كما يتم تحضير معظم البوليمرات الأساسية التجارية القابلة للذوبان فى الماء ببلمرة نمو السلسلة، أو الألكينات الوظيفية الفعالة، ومونوميرات الكربونيل، أو المركبات الحلقية المجهدة:



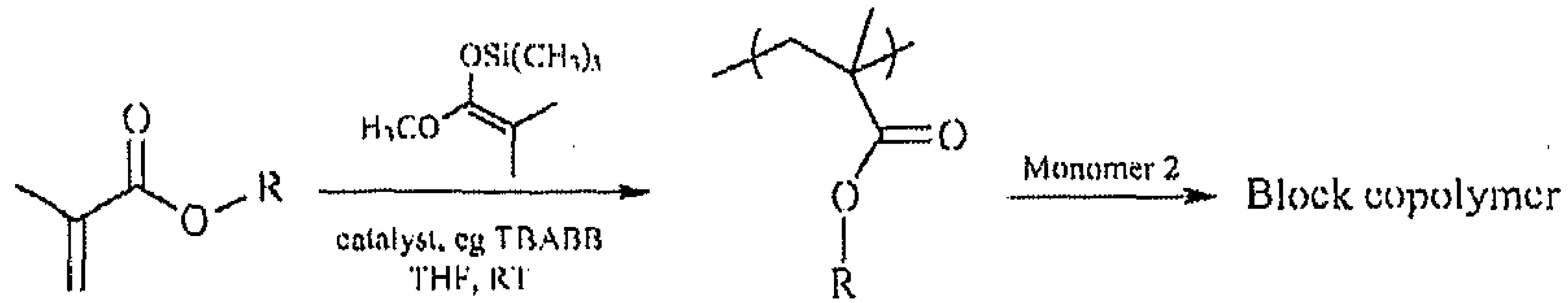




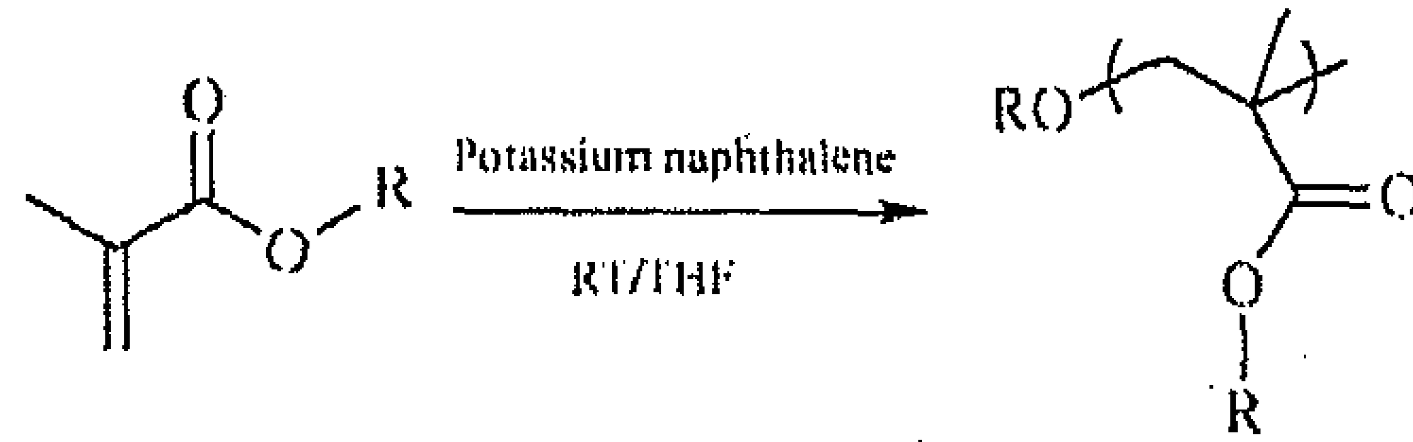
مسارات تحضير بوليمرات تذوب فى الماء بالنمو المتسلسل.

ويمكن بدء هذة التفاعلات بإستخدام الجذور الحرة، ومواد بادئة أنيونية أو كاتيونية، ويعتمد ذلك على تركيب المونومير. ويوجد أهتمام كبير بتحضير البوليمرات التجارية التى تذوب فى الماء فى المحاليل، أوالمشتتات، أو المستحلبات. أما فى الحالات التى يتم فيها إدخال مونوميرات كارهة للماء مع الأجناس المحبة للماء نحتاج لبلمرة الآيونات الغروانية. ولقد تم فى السنوات الأخيرة تطوير تقنيات حديثة مثل بلمرة نقل المجموعة.

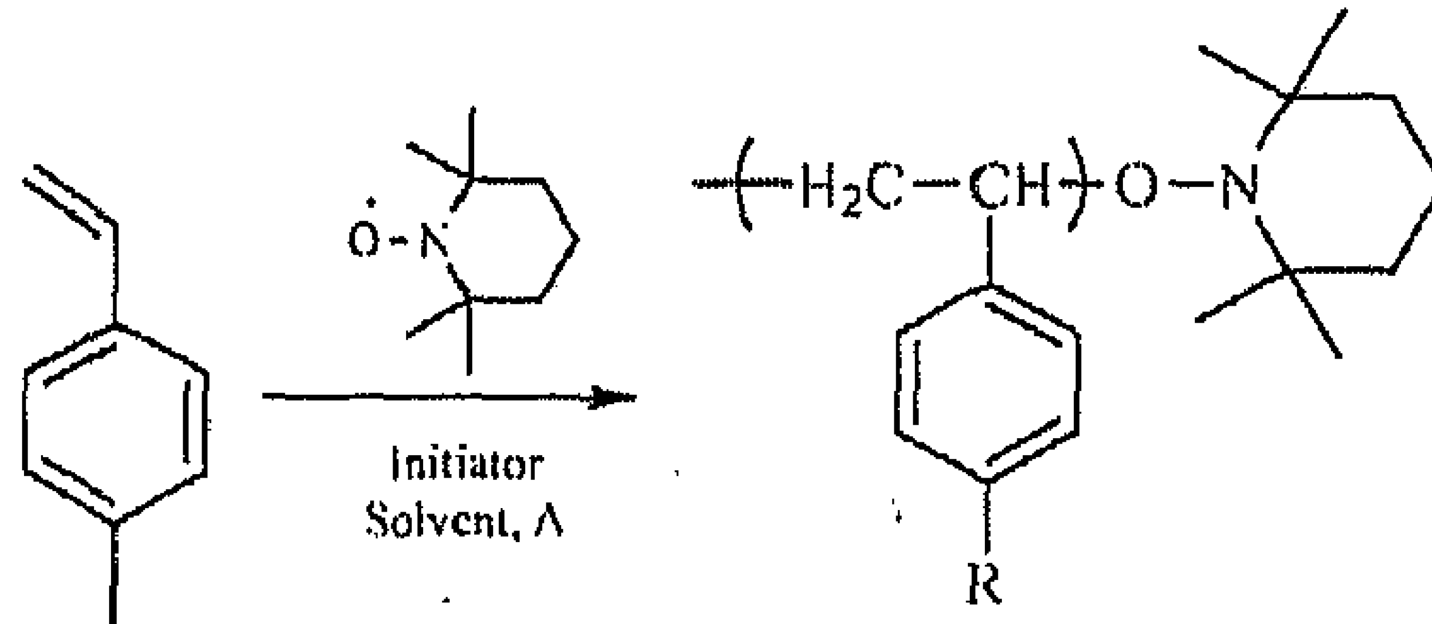
Group Transfer Polymerization (GTP)



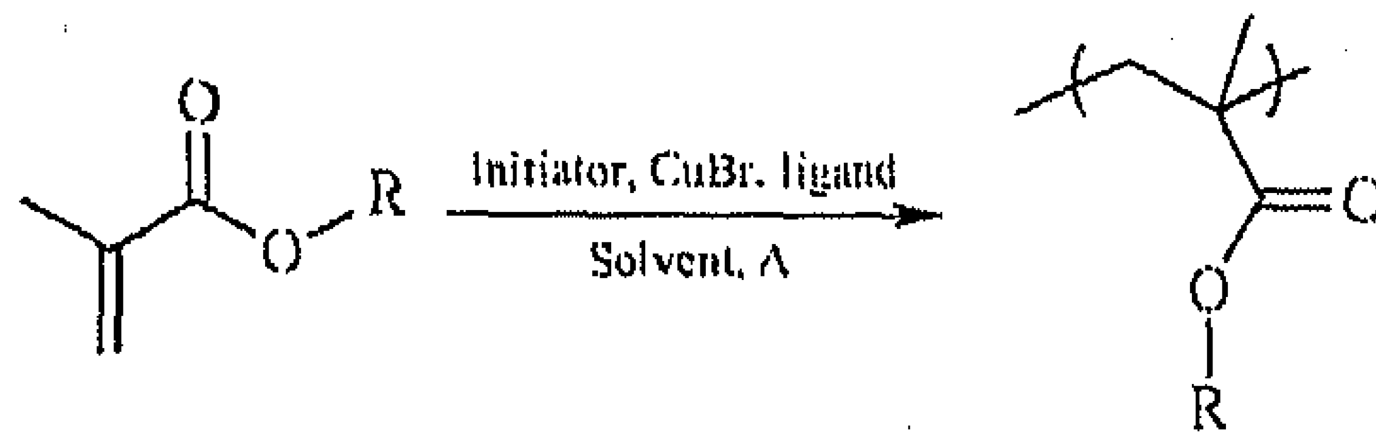
Oxyanionic polymerization (OAP)



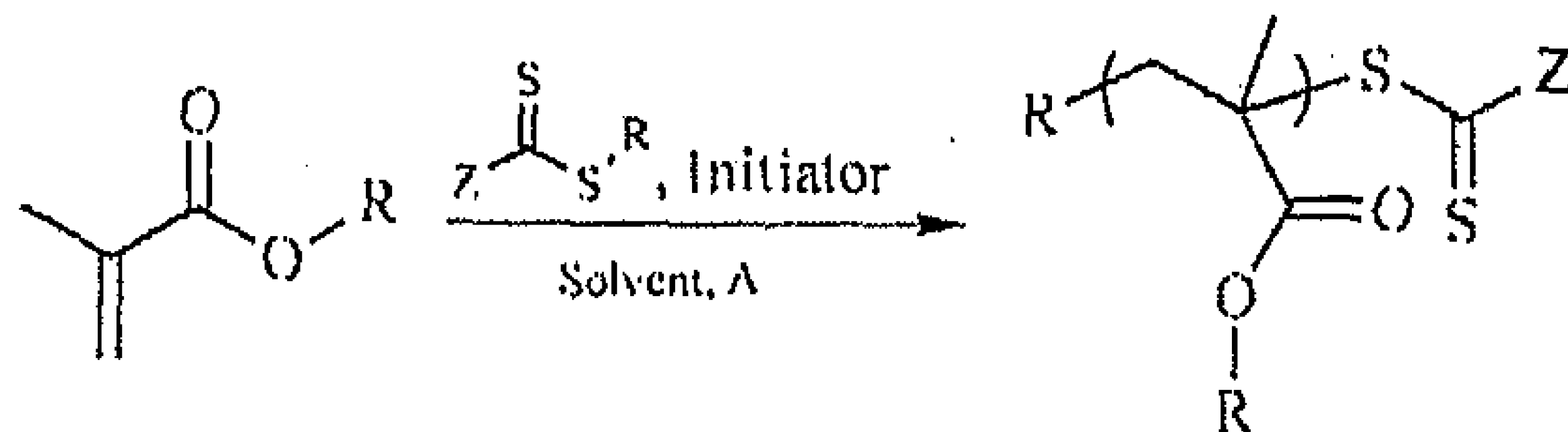
Stable Free Radical Polymerization (SFRP)



Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP)

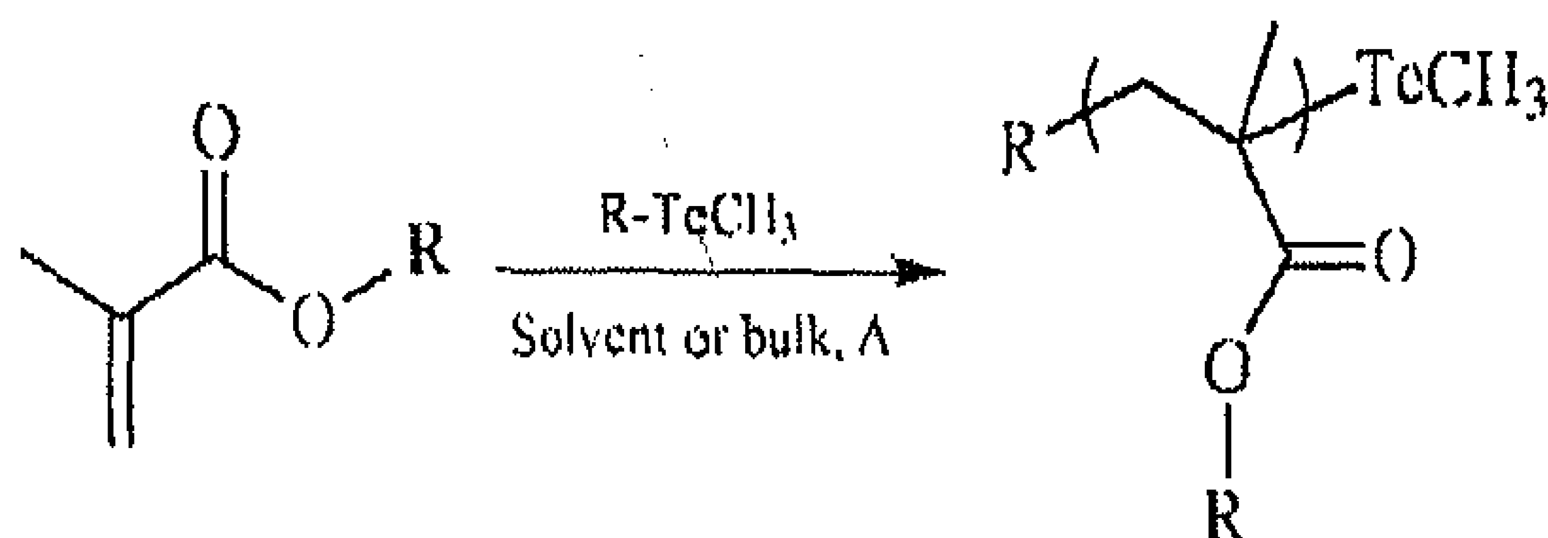


Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization (RAFT)

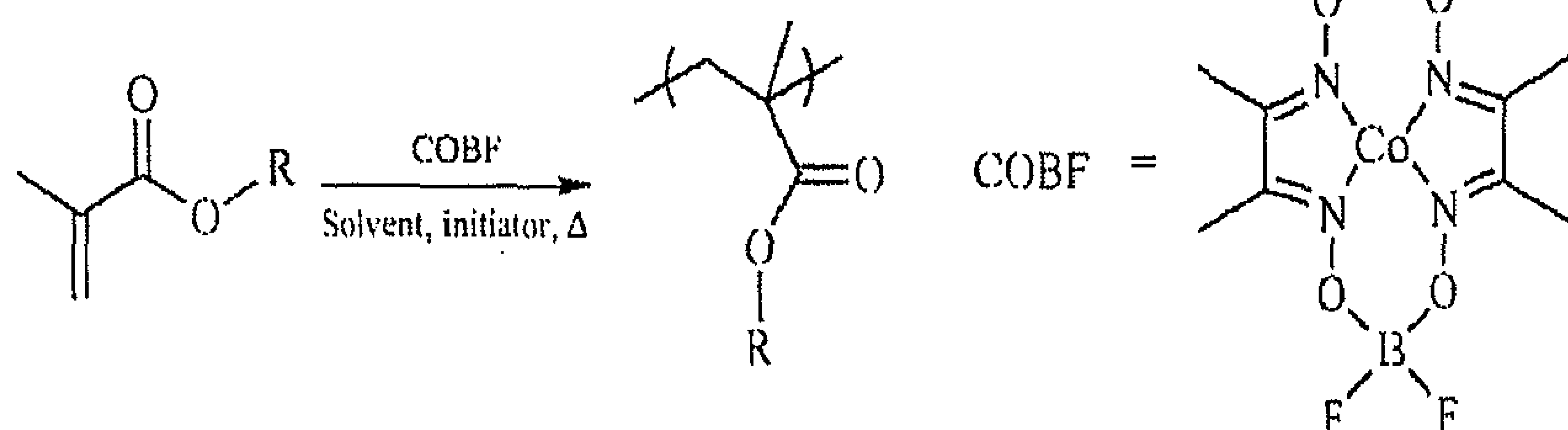


تقنيات البلمرة التى يتم التحكم فيها بالكوبوليمرات التى تذوب فى الماء.

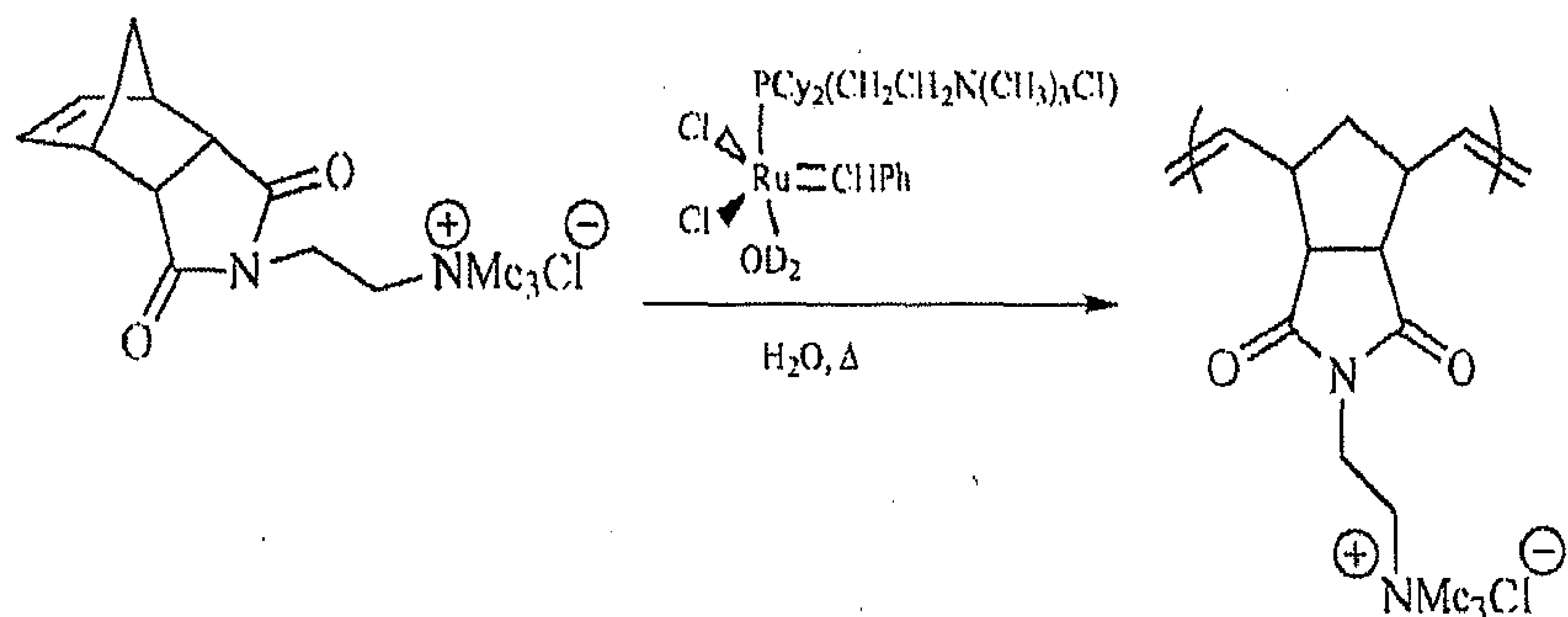
Tellerium-Mediated Polymerization (TERP)



Catalytic Chain Transfer Polymerization (CCTP)



Living Ring-Opening Metathesis Polymerization (LROMP)



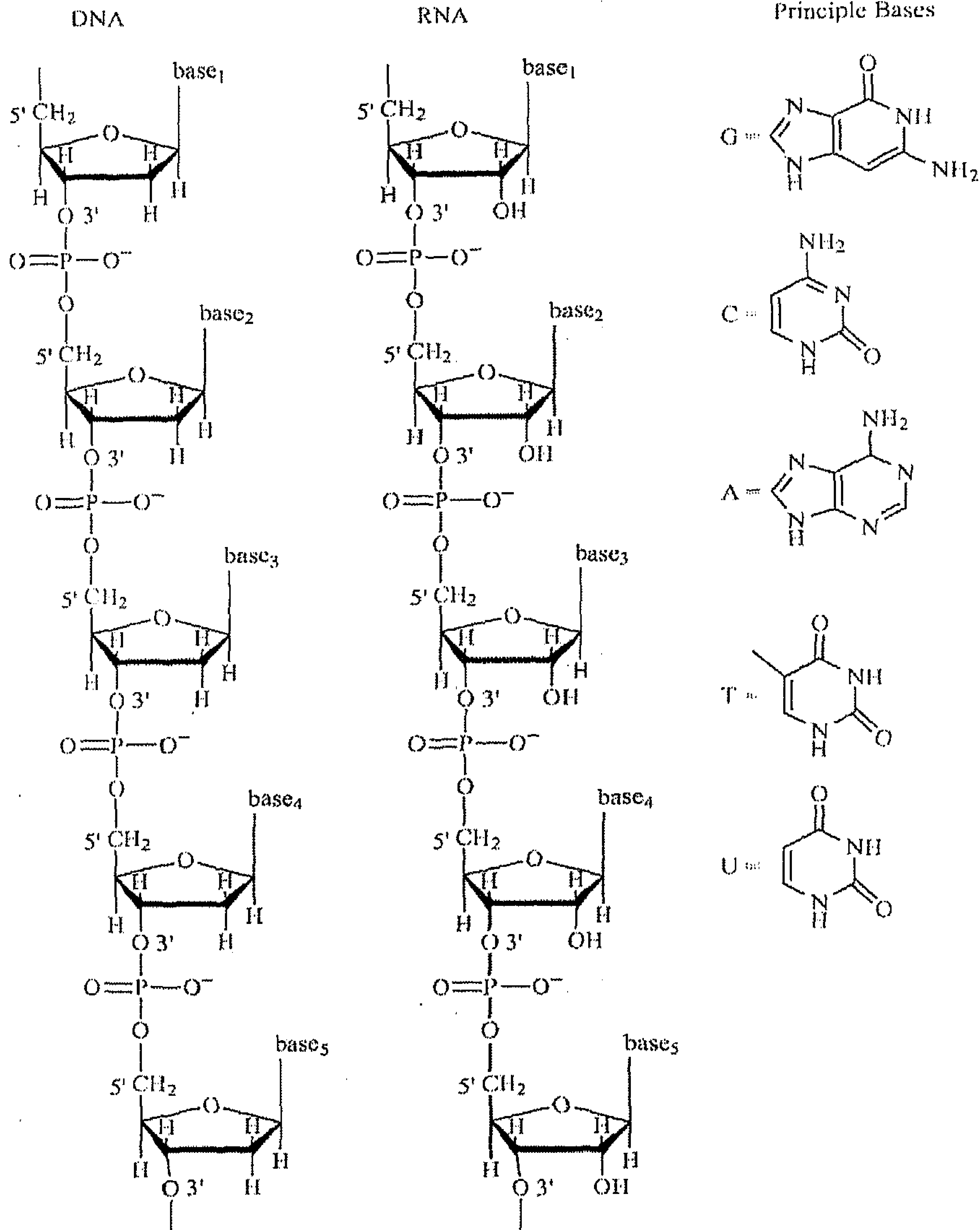
تقنيات مستخدمة لتحضير كوبوليمرات حديثة تذوب في الماء.

البوليمرات الموجودة طبيعياً:

يشتق عدد كبير من البوليمرات التى تذوب فى الماء من مصادر بيولوجية، وتتضمن البوليمرات الحيوية عديدة النويات، وعديدة الببتيدات، وعديدة السكريات. ولهذة البوليمرات وظائف بيولوجية خاصة، كما أنها دقيقة التركيب.

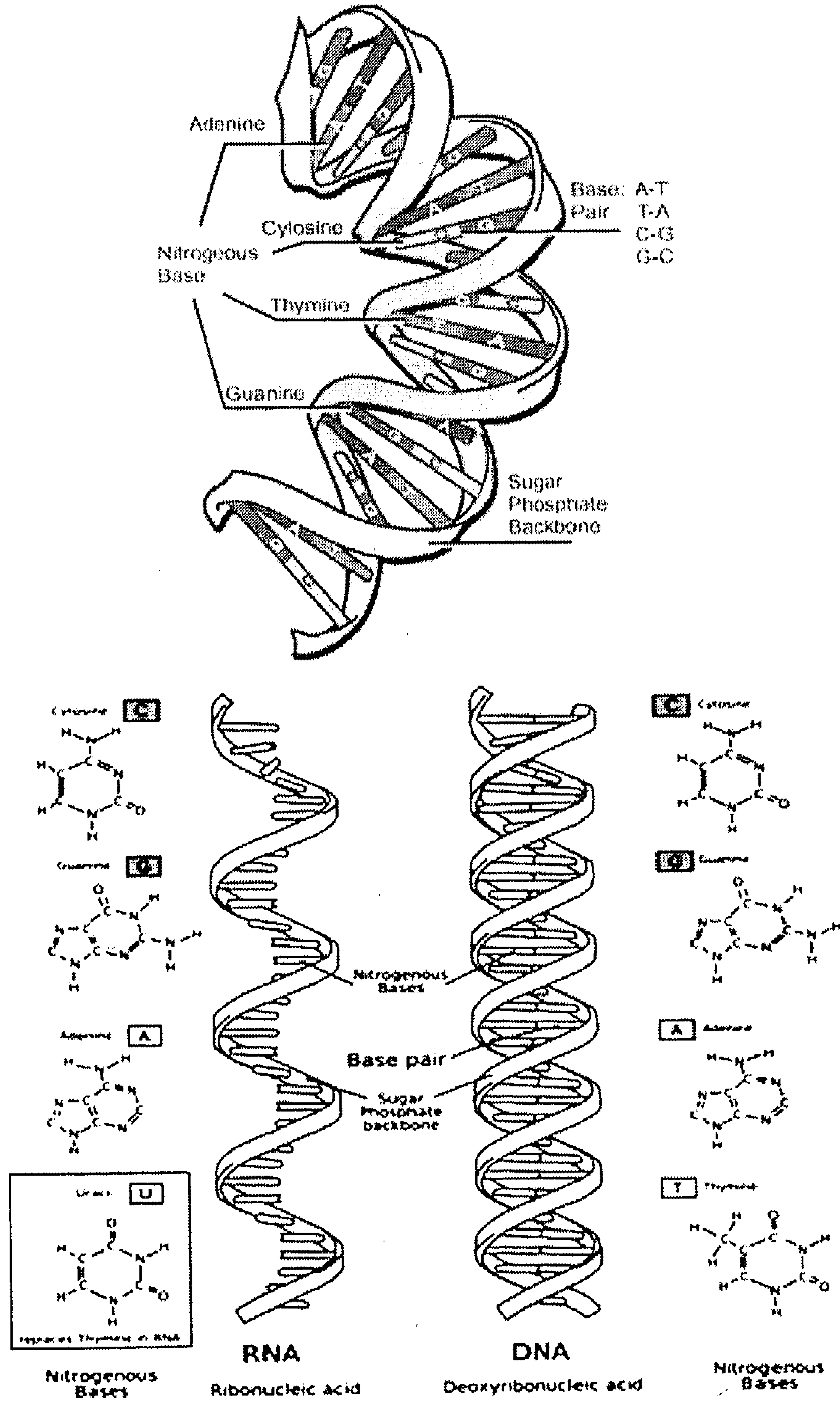
تركيب عديدة النويات: الأحماض النووية عبارة عن بوليمرات حيوية تحمل معلومات وراثية خلال عمليات التكرار والتضاعف وتخليق البروتين. أما الوحدات التركيبية الأبتدائية للأحماض النووية والنويات الأحادية فهى تتركب من سكر حلقى بة خمسة ذرات كربون مع أستر الفوسفات عند موضع ذرة الكربون الخامسة. كما تلتصق قاعدة أمينية(بيورين أو بيريميدين) عند ذرة الكربون الأول، كما يعتبر كل من حامض

DN'A وحامضRNA مرتبطين بالعمود الفقرى لفوسفات السكر، ويحتوى حامض DNA (deoxyribonucleic acid) على سكر دايوكسى ريبوز. أما القواعد الأساسية فهى الأدينينA، والجوانينG، والسيتوزين C، والثيامينT أما الأحماض الريبونيوكلية فهى تحتوى على السكر والقواعد الأساسيةU، G، C، A اليوراسيل.



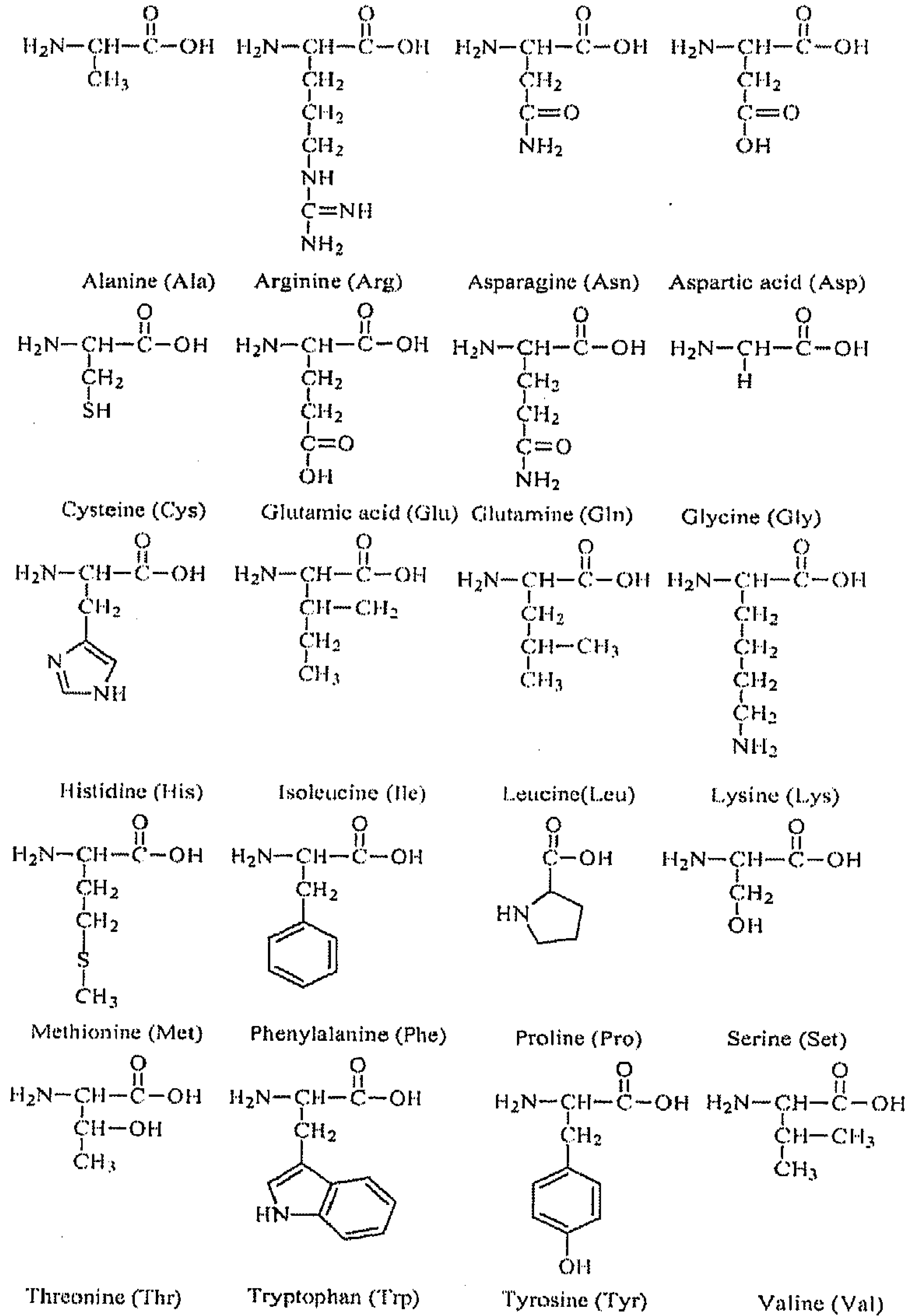
تمثيل تركيبى للأحماض النووية حامضDNA وحامضRNA والقواعد الأربعة الأساسية U، G، C، A.

ويمكن تصور شكل الأحماض النووية على شكل حبلين مزدوجين ملتفين حول بعضهما كما هو موضح فى الصور التالية. ويحتوى حامل الجينات البشرى على 27000 جين وراثى وحوالى 3بليون من أزواج القواعد السابق الأشارة لها.



شكل (166) صور تفصيلية للأحماض النووية.

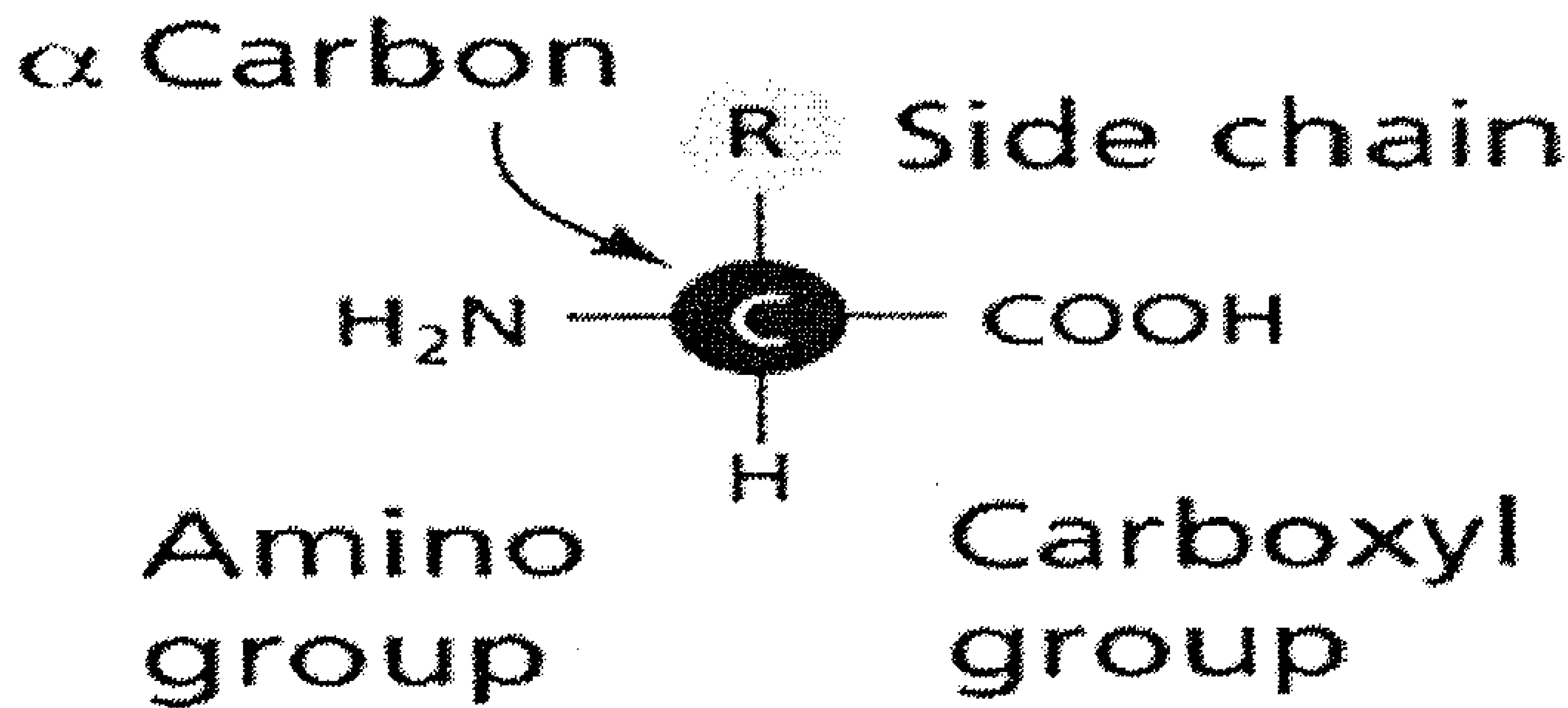
البولى بيبتيدات والبروتينات: معظم البولى بيبتيدات والبروتينات تذوب فى الماء، أو قابلة للأنتفاخ فى الماء. والأنزيمات عبارة عن بروتينات تعمل كعوامل مساعدة ومحفزة لكل التفاعلات الكيميائية ذات المنشأ البيولوجى، وبالأضافة للوظيفة السابقة فإن الأنزيمات تعمل على نقل الأوكسيجين، وتحريك العضلات، وأستجابة الأعصاب وهضم وتخزين المواد المغذية، والتنظيم الهرمونى وبناء وتخليق البروتينات.



التركيبات الكيميائية للأحماض الأمينية وعددها 20.

تخليق البروتين: البروتينات مركبات عضوية تتميز باحتوائها على عنصر النيتروجين كمكون أساسى بالأضافة إلى عناصر أخرى مثل الكربون والهيدروجين والأكسجين . وتدخل بعض العناصر الأخرى فى تركيب أنواع معينة من البروتينات . فمثلا يدخل الكبريت فى تكوين الأنسولين ، بينما يحتوى الكازين (بروتين الحليب على عنصر الفوسفور الذى يعتبر عنصراً أساسياً فى غذاء الاطفال . أما اليود فهو مكون رئيسى فى بروتين الغدة الدرقية (الثيروكسين) .

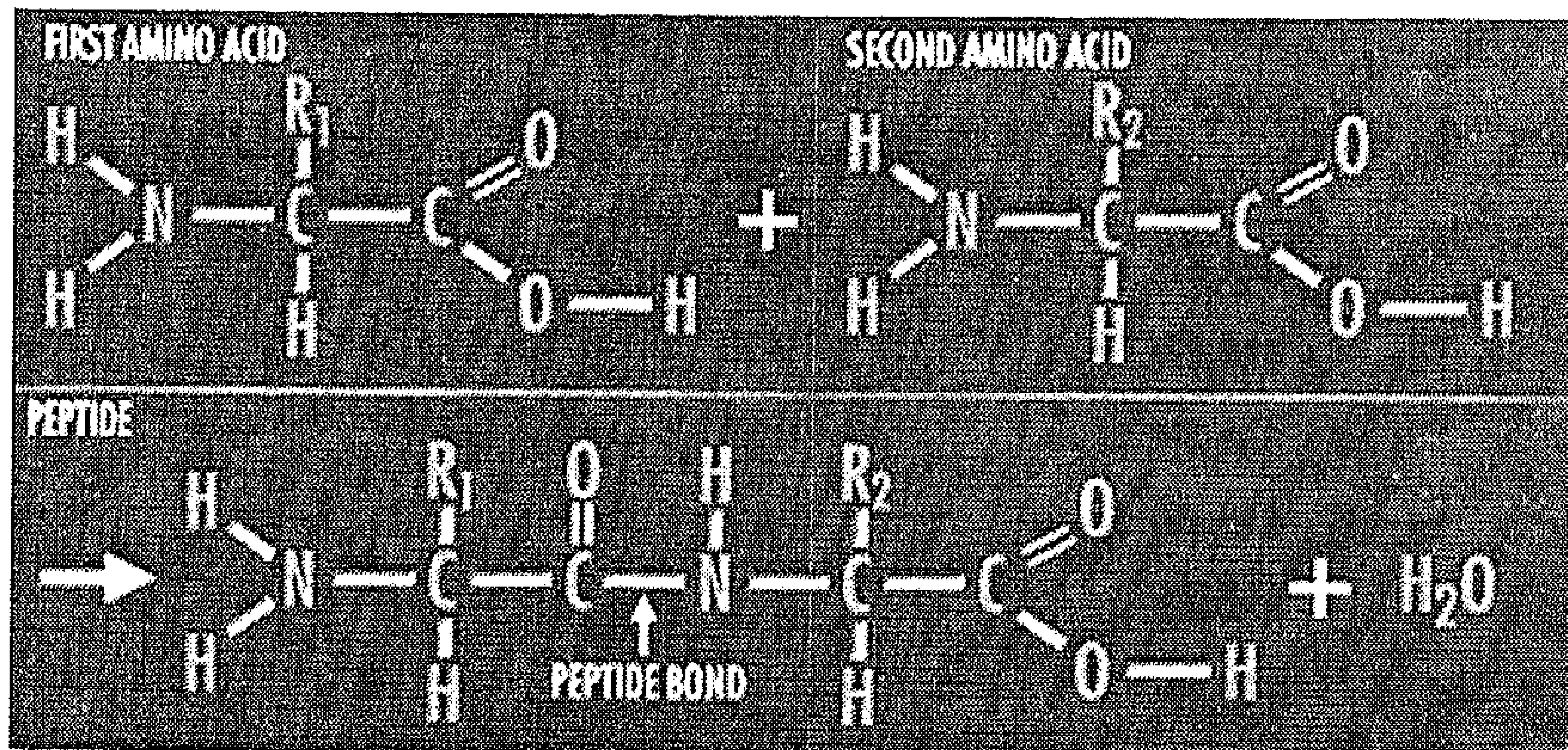
الحامض الأمينى: يتكون البروتين من وحدات أساسية تعرف بالأحماض الأمينية ، وهي مشتقات أمينية لأحماض كربوكسيلية . أى أنها تحتوى على مجموعة أمين (NH2) فى أحد الأطراف بالأضافة إلى مجموعة الكربوكسيل (COOH) فى الطرف الأخر .



وتختلف الأحماض الأمينية عن بعضها باختلاف المجموعة.

(R)

وعملية تخليق البروتين من العمليات المعقدة والتى تتضمن أكثر من 300 من الجزيئات الكبيرة وخمس مراحل هى:تنشيط مونوميرات الحامض الأمينى والنقل إلى الريبوسومات/ بدء البلمرة/ الأنتشار/ الأنتهاء والتحرر/عملية الطى والتشكيل. ينتج البروتين من تكاثف عدد كبير من الأحماض الأمينية بعضها مع بعض لتكوين رابطة ببتيدية(وهى رابطة تساهمية تكون بين جزيئات الأحماض الأمينية لتكوين البروتين) بين كل حامض أمينى والذى يلية مع فقد جزىء ماء. ترتبط الأحماض الأمينية بارتباط مجموعة الأمين من الحامض الأول ، مع مجموعة الكربوكسيل من الحامض الثانى كما فى المعادلة التالية:



من الأمثلة على ذلك هرمون الهيموجلوبين فى الدم حيث أنه يتكون من أربع سلاسل ببتيدية . ومن أمثلة البروتينات مايلى: - الكولاجين (collagen) .

- الكيراتين (Keratin) . وهو البروتين المكون للشعر والأظافر والريش والقرن فى وحيد القرن .
- ميكروتيوبيولس (Microtubules) : وهذا البروتين مهم فى الأنقسام الخلوى، وهو البروتين المكون للأهداب والأسواط التى تساعد على حركة بعض الكائنات الدقيقة.

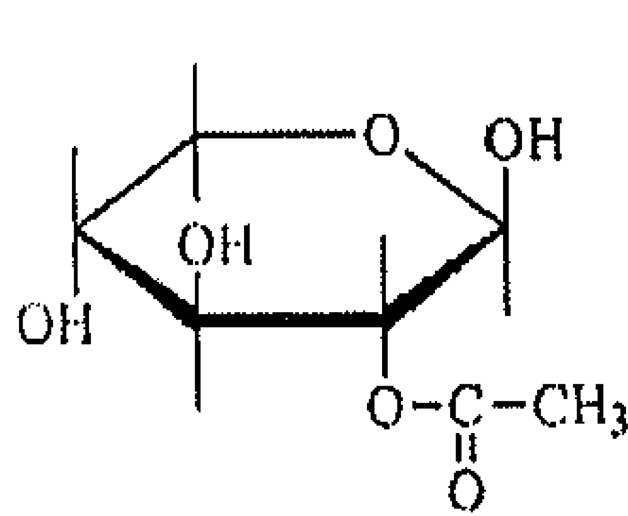
خواص البروتينات:

تمتاز البروتينات بالعديد من الخواص الكيميائية والفيزيائية أهمها :

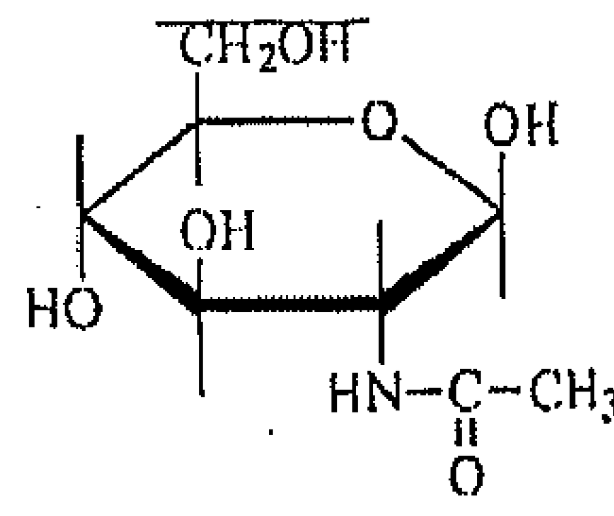
- لها وزن جزيئى كبير . - درجة انصهارها مرتفعة . - سريعة الذوبان فى الماء .
- توجد البروتينات فى المحاليل المائية على شكل آيونات ثنائية الاقطاب .
- تمتلك البروتينات خاصية امفوتيرية ، أى أن لها القدرة على التفاعل مع الأحماض والقواعد نظراً لأحتوائها على شق حامضى وهو مجموعة الكربوكسيل (COOH)، وشق قاعدى وهو مجموعة الأمين .(NH2)

الإستخدام التجارى: بالإضافة إلى النمو الكبير للأنزيمات والهرمونات المهندسة وراثياً والمستخدمة فى التطبيقات الطبية والزراعية، فإنة يتم عزل بروتينات أخرى قابلة للذوبان فى الماء من مصادر بيولوجية وأستخدامها فى المزيد من التطبيقات التجارية. وتستخدم الأنزيمات كإضافات فى المنظفات الصناعية، وفى تحليل وتفكيك عديدة السكريات والبروتينات، وفى أغراض بلمرة الجلوكوز والسكروز، وكذلك فى صناعة البيرة والخمور، وفى دباغة الجلود، واسترداد المعادن.

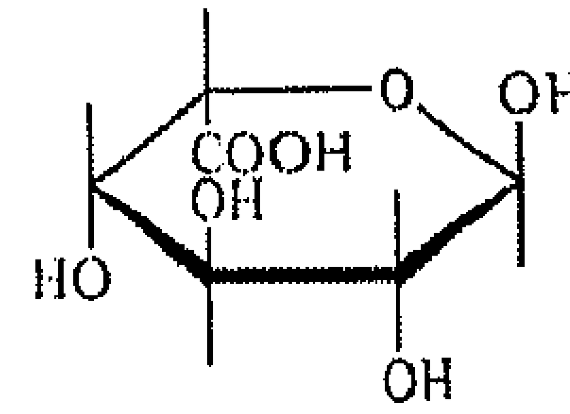
عديدة السكريات polysaccarides: نجد أن عديدة السكريات القابلة للذوبان فى الماء يعتبرنوع متنوع ومختلف من الجزيئات الكبيرة البيولوجية ذات مدى واسع من التركيبات وخصائص السلوك. ويتوفر أكثرمن100 نوع من أنواع السكريات ومشتقاتها والتى تتضمن كذلك المونوميرات المتاحة لتخليق عديدة السكريات. أما عديدة السكريات الصناعية فيتم استخلاصها من مصادر متجددة فى المملكة النباتية والحيوانية. ومن أمثلتها النشا، والصمغ من بذور النباتات، والبكتين من الفواكة، ومركبات من الطحالب. كما يتم حديثاً الحصول على الكثير من المركبات من مصادرميكروبية ومنها عديدة السكريات كالدكسترين وغيرة من المواد الصيدلانية. وعديدة السكريات عبارة عن بوليمرات خطية أو متفرعة تنشأ من تفاعلات انزيمية موجهة من تفاعلات التكثيف بالنمو المتدرج لجزيئات السكر العديدة



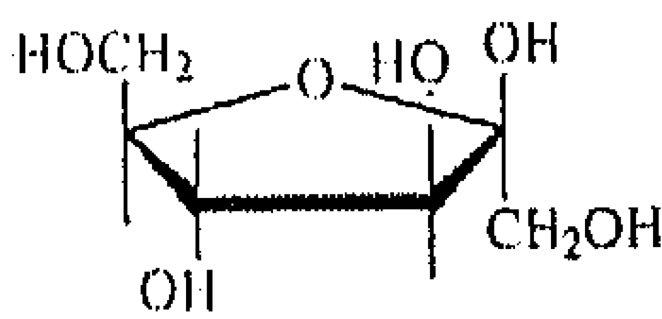
2-*O*-acetyl-β-D-xylopyranose



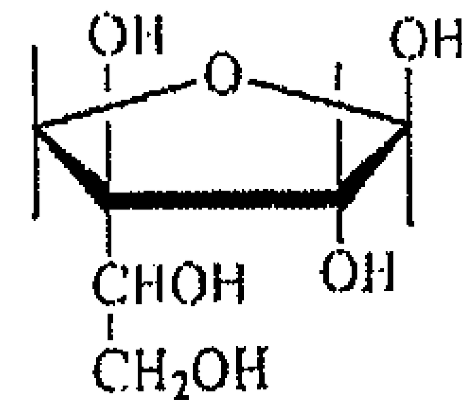
2-acetamido-2-deoxyglucose



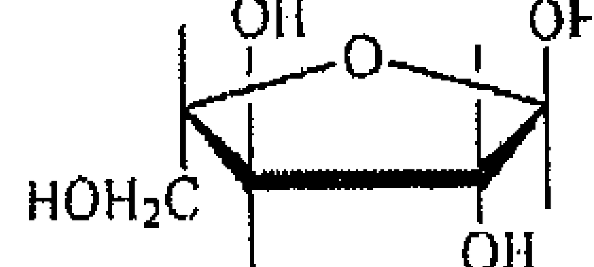
α-L-idopyranosyl-uronic acid



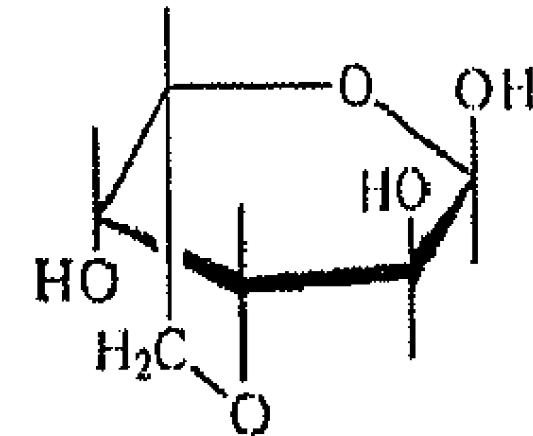
β-D-fructofuranose
(fructose)



β-D-galactofuranose
(galactose)



α-L-arabinofuranose
(arabinose)



3,6-anhydro-α-L-
galactopyranose

وحدات المونوميرات المألوفة فى عديدة السكريات الطبيعية.

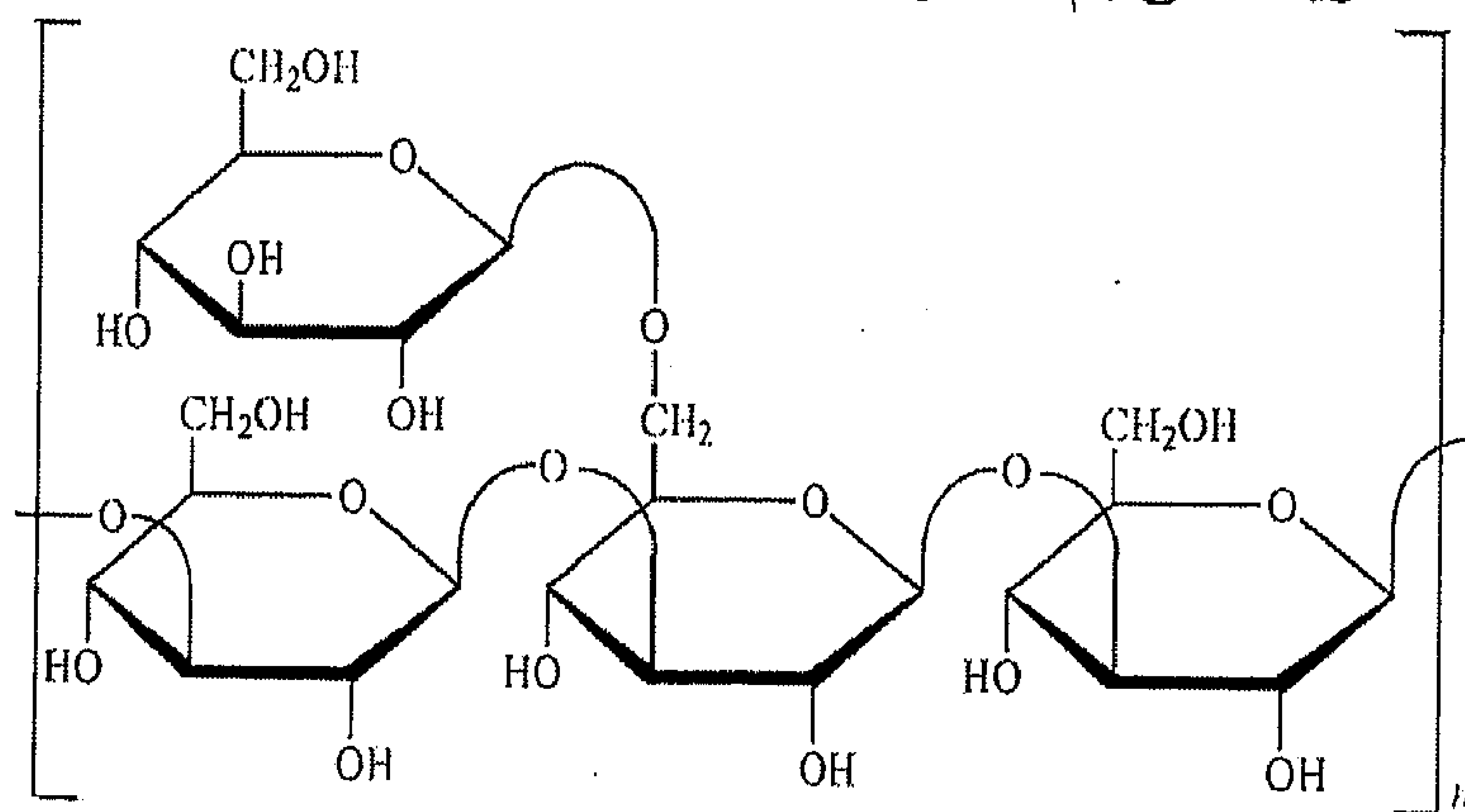
ويمكن تصنيف عديدة السكريات القابلة للذوبان فى الماء طبقاً لتركيبها والتطبيقات التجارية. ويتضمن التصنيف عديدة السكريات القابلة للتخزين، البكتينات، الصموغ النباتية، الفلين والقلف، عديدة السكريات من الطحالب والمصادر البكتيرية، وعديدة السكريات التخليقية المحورة. ويستخدم النشا ومشتقاتة فى عدد من التطبيقات فى مجال الصناعات الغذائية كمادة مالئة ومادة مشابهة للجيلاتين، كما تقوم بتعديل اللزوجة وتكوين الخميرة. كما تستخدم فى صناعات الورق والنسيج للتغطية، وكعوامل ماسكة وقابضة، ومحورة للأنسياب، وكمادة رابطة للبيجمينت(صبغات التلوين)، وفى النطاق الطبى كبودرة جراحية

ومادة ممتصة وكمادة لاصقة وفى العديد من الأستخدامات الصيدلانية. أما الجليكوجين فهو عديد سكريات يتم تخزينة فى الحيوانات ويوجد فى الكبد والأنسجة العضلية.

البكتينات: البكتينات (أحماض البكتينيك والبكتيك أو مشتقاتهما) عبارة عن عديد سكريات تقوم بتكوين الجل وهى قابلة للذوبان فى الماء توجد فى الجدران الخلوية والطبقات البين خلوية فى النباتات الأرضية. وهى وفيرة فى التفاح والعنب والفواكة الحمضية. وهى تذوب فى الماء ولها سلوك بلاستيكى كاذب.

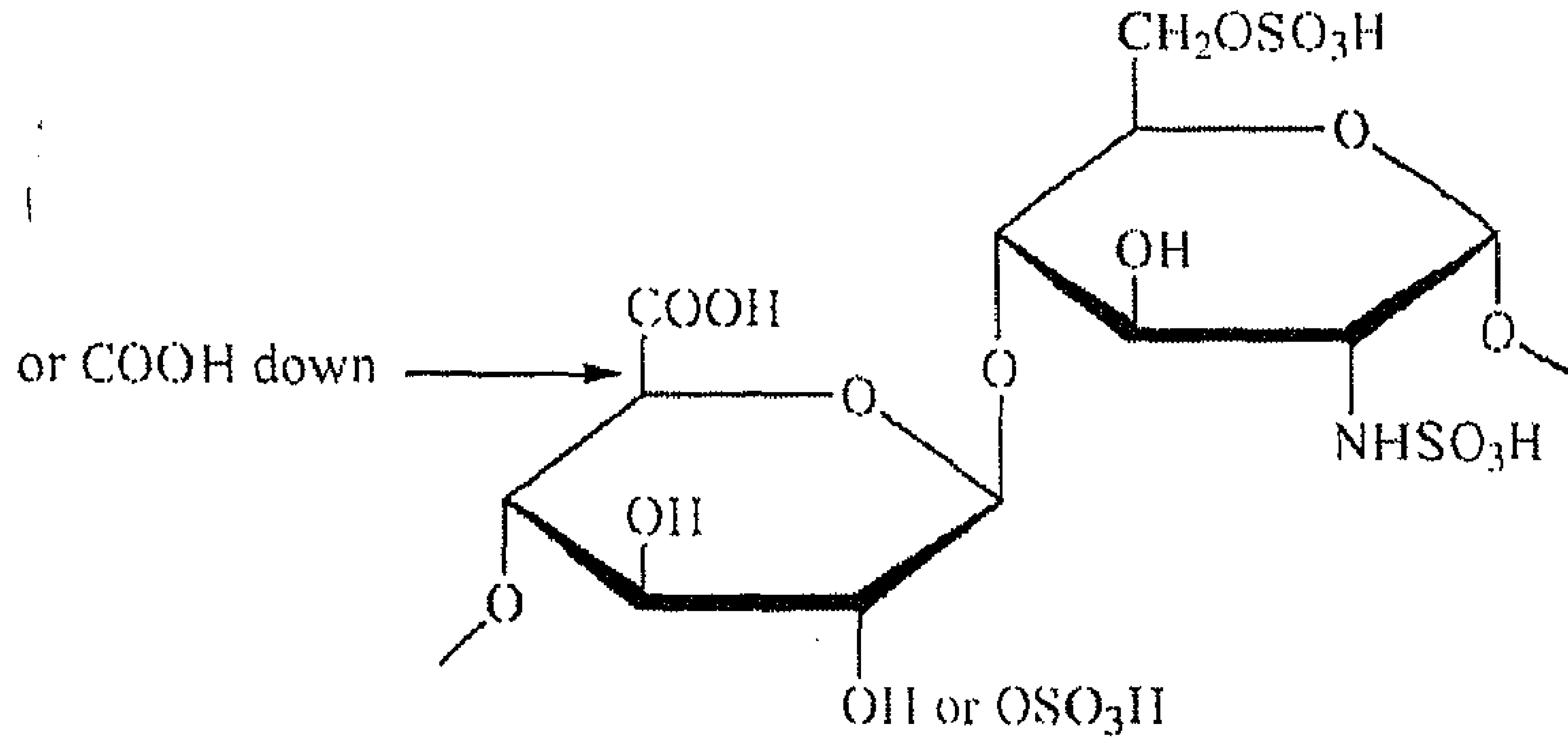
الصموغ النباتية: عبارة عن افرازات من بعض الأشجار تتكون تلقائياً عند مواضع يتم جرحها فى النباتات. ويتميز السائل الذى تفرزة النباتات بلزوجتة العالية وهو يتكون من عديدة السكريات العالية التفرع مع بقايا من حامضhexuronic ونوعين أو أكثر من السكريات. وتستخدم الصموغ النباتية كعوامل مغلظة للقوام، أو مثبتات للمستحلبات. وأهم أنواعها هو الصمغ العربى وصمغ الكثيراء.

عديد السكريات من البكتيريا والفطريات: تقوم الميكروبات بإنتاج عدد كبير من عديد السكريات والتى لاتنتجها النباتات والحيوانات العليا، ويستخدم عدد كبير من عديد السكريات الميكروبية فى الصناعات الغذائية، وصناعة مستحضرات التجميل. وتقوم عديدة السكريات المعزولة من البكتيريا المجففة بحفز المناعة وتوليد الأجسام المضادة فى الأجسام المعرضة لها. ومن أمثلة هذة المواد الزانثان وهو عديد سكريات متفرع ويوجد فى صورة سوائل لزجة عند تركيزات البوليمر المنخفضة وتعطى خواص بلاستيكية كاذبة، وهى غير حساسة للملح ولدرجة الحرارة وPH عبر مدى كبير. أما مركب scleroglucan &schizophyllak فهما أمثلة لعديد السكريات التى يتم الحصول عليها من الفطريات.



تركيب مركب scleroglucan &schizophyllak

الهيبارين: عبارة عن مخلوط من سلاسل عديد السكريات مختلفة الأطوال. ويستعمل البوليمر كثيراً كمركب مضاد للتجلط فى جراحات أمراض القلب والأوعية الدموية.

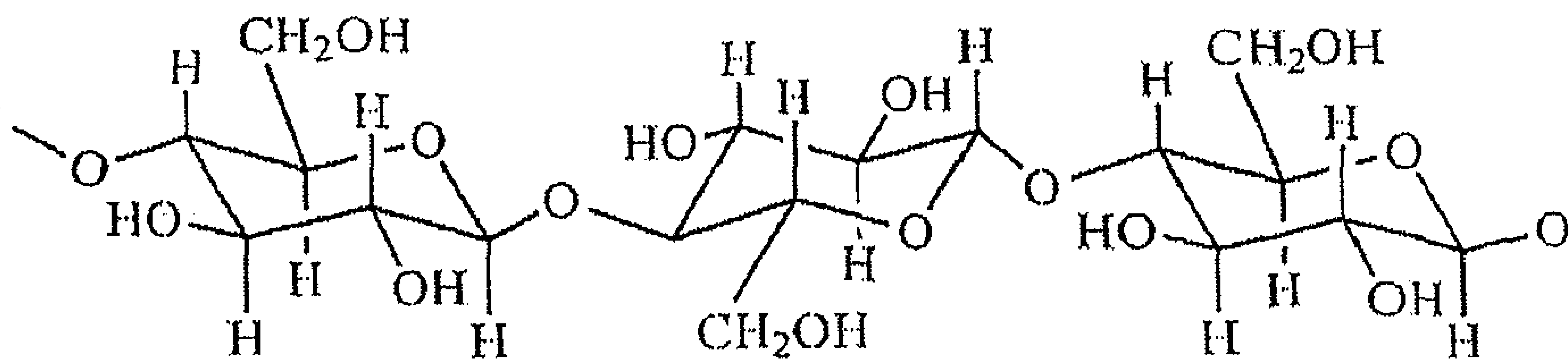


التركيب الكيميائى للهيبارين.

عديد السكريات المحورة التخليقية: يمكن منح خاصية الذوبان فى الماء والموجودة فى عديدة السكريات الطبيعية إلى المشتقات التخليقية ذات الخصائص القطبية. ويعتبر كل من السليولوز والبكتين من أكثر مركبات عديد السكريات وفرة وأمكن تحوير خواصها تخليقياً بالعديد من الطرق لأنتاج بوليمرات لها استخدام تجارى كبير.

مشتقات السليولوز: يوجد السليولوز كمكون تركيبى رئيسى فى النباتات. ونظراً للتجاذب القوى مع السلاسل المتجاورة فإن الذوبان صعب للغاية. ويمكن تحضير إيثيرات السليولوز القابلة للذوبان فى الماء بواسطة إستبدالnucleophilic أو فتح الحلقة، أو بآليات إضافة مايكلMichael addition.

كربوكسى ميثيل سليولوز (CMC)carboxymethylcellulose: عادة يتم تحضير مركب(CMC) بتفاعل السليولوز مع ملح الصوديوم لحامض كلوروواسيتيك فى روبة تحتوى على وسط مائى عضوى قلوى.



تركيب السليولوز.

ويستخدم مركب CMC في المعالجات الغروية للنسيج والورق، كما تستخدم كمادة مغلظة للقوام، ومثبتة، وكمادة تعليق أو مادة رابطة في الصناعات الغذائية، وكذلك في صناعة المستحضرات الصيدلانية ومستحضرات التجميل.

هيدروكسى إيثيل سليولوز :

:Hydroxyethylcellulose(HEC)&hydroxypropylcellulose(HPC)

يتم التحضير بفتح الحلقة الخاصة بأوكسيد الأيثيلين وأوكسيد البروبيلين على التوالى بواسطة أنيونات الهيدروكسيل فوق حلقة انهيدريد الجلوكوز الخاصة بالسليولوز. وتتم التفاعلات في طين سائل قلوى (صودا كاوية). ومركب HEC عبارة عن بوليمر غير أنيونى قليل النشاط السطحى في المحلول وهو متوافق مع مدى كبير من مخفضات التوتر السطحى والأملاح. وتبدى المحاليل خصائص بلاستيكية كاذبة عند الأوزان الجزيئية والتركيزات العالية. كما تسلك الجزيئات كما لو كانت قضبان صلبة في المحاليل المائية المخففة. أما مركب HPC فهو أكثر كراهية للماء عن مركب HEC نتيجة وجود مجموعة ميثيل على السلسلة الجانبية. والبوليمر قابل للذوبان في المذيبات العضوية ولكن ينفصل الصنف Phase من الماء عند درجة حرارة أعلى من 45م^{5} ويستخدم البوليمر HEC في أعمال الطلاء والأسمنت، وفي تحضير المركبات الصيدلانية، وفي عمليات لحام آبار زيت البترول المتضررة وفي أعمال حفر الآبار، وفي صناعة مستحضرات التجميل، وصناعة الأحبار وتشطيبات الورق، ومادة مشحمة ومزيتة، والجل، والتركيبات والتحضيرات الزراعية. أما مركب HPC فهو يستخدم في معالجات الورق وكعامل تبليل وربط، وفي تركيبات اسبراى الشعر، وفي مستحضرات التجميل والصناعات الصيدلانية، ومستحضرات العناية الشخصية. ويتم تحضير ميثيل السليولوز تجارياً بتفاعل كلوريد الميثيل أو داى ميثيل سلفات مع سليولوز قلوى في نظام طين سائل قلوى عضوى بالعملية المستمرة أو بنظام الوجبات. ويستعمل ميثيل سليولوز كسائل جل، وكمركب يضبط اللزوجة، وفي الطلاءات الصيدلانية، وفي الأضافات الغذائية.

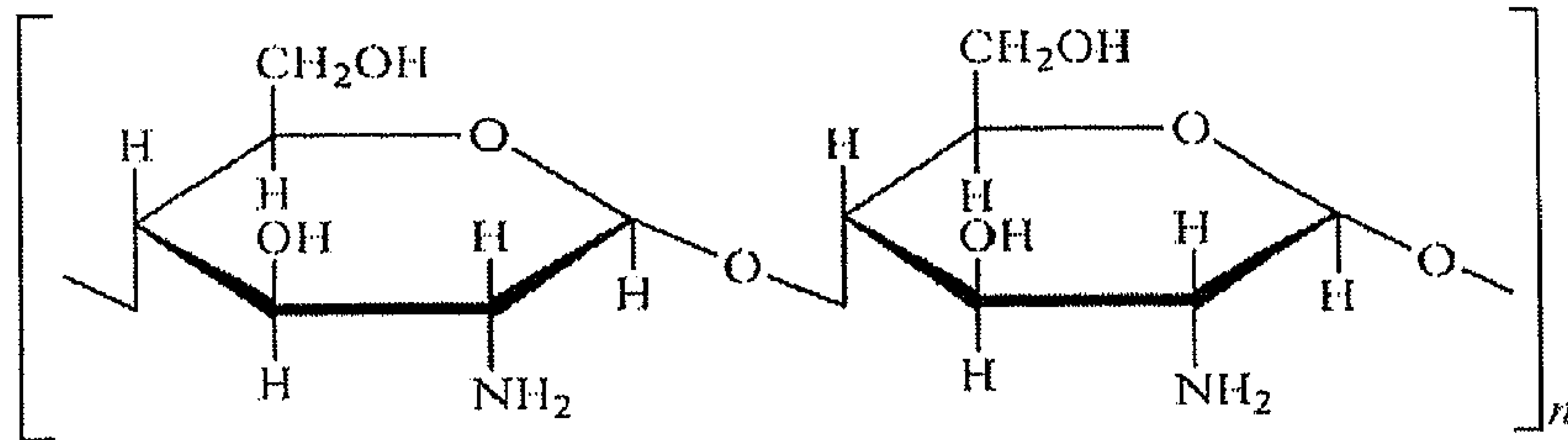
هيدروكسى بروبيل ميثيل سليولوز: Hydroxypropylmethylcellulose(HPMC)

يعتبر هذا المركب واحد من إيثيرات السليولوز المخلوطة، ويتم تحضيرة بتفاعل السليولوز القلوى مع كلوريد الميثيل وأوكسيد البروبيلين في وسط طينى سائل(روبة). وتتغير ظروف التفاعل تبعاً للتركيب رغم التفاعلية الكبيرة لكلوريد الميثيل. ويعتبر المركب من المواد النشطة

فى عمليات ضبط اللزوجة وذلك بالمقارنة بإيثيرات السليولوز التقليدية. ويستخدم البوليمر فى المجالات الصيدلانية والصناعات الغذائية وفى تطبيقات الطلاءات.

سلفات وفوسفاتات السليلوز: مشتقات تذوب فى الماء تحضر بتفاعل الكحول/الماء/ مخاليط عضوية مخففة لحامض الكبريتيك أو الفوسفوريك. ومشتقات الفوسفات تستخدم كمادة إعاقة للنيران.

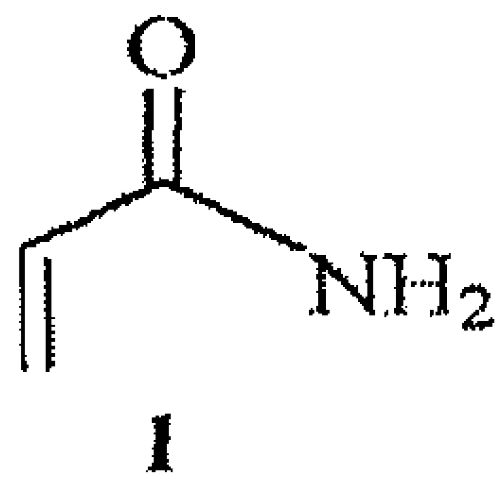
مشتقات الكيتين والكيتوسان: مركب الكيتين عبارة عن بوليمر عالى الوزن الجزيئى، لايذوب فى الماء، وهو يمثل المادة الهيكلية للحيوانات اللافقارية. ويتم استرداد المركب والحصول علية من هيكل الجمبرى والمحار والكابوريا. كما تعتبرالفطريات مصدر تجارى هام للكيتين. ويمكن تحويل الكيتين إلى مركب الكيتوسان بعملية الأستلة الكاملة أو الجزيئية وهومركب يذوب فى الماء يستخدم فى علاج الجروح وكغطاء واقى طبى، كما يدخل فى الكثير من التحضيرات الطبية والأدوية، وفى مجال تكنولوجيا الأغشية، وفى تغذية الحيوانات.

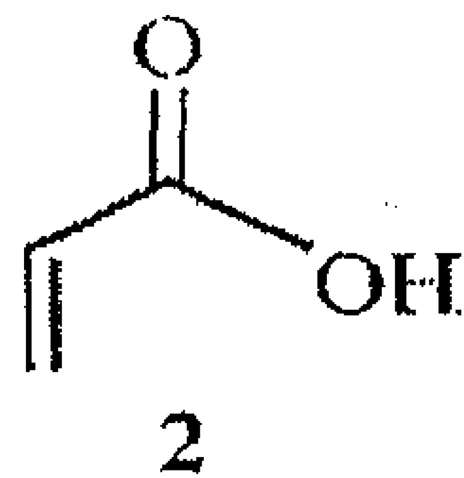


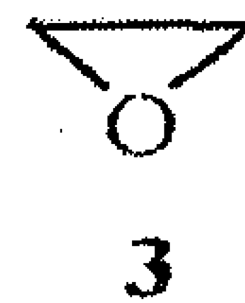
تركيب مركب الكيتوسان.

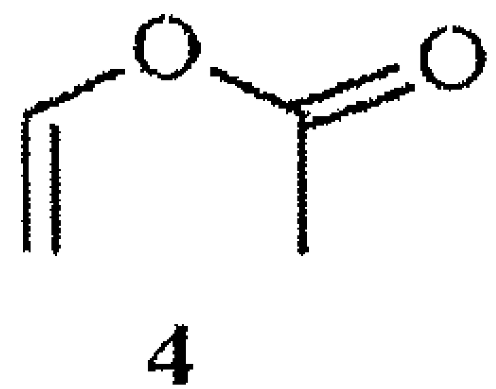
البوليمرات الغير عضوية التى تذوب فى الماء: يتكون مركب بولى حامض ميتافوسفوريك بنزع الماء الذى يكون تحت السيطرة لمركب NaH_2PO_4. أما مركب صوديوم هيكساميتافوسفات الأقل فى الوزن الجزيئى فهو متوفر تجارياً. كما يمكن تحضير نظيرة العالى الوزن الجزيئى بكاتيونات عديدة. أما البوليمرات الأخرى الغير عضوية والأكثر وفرة فهى بولى حامض السليسيك وأملاح الصوديوم والبوتاسيوم الخاصة بهما، وهى مركبات عالية التفرع وعالية اللزوجة. ولقد استخدمت المحاليل المائية للسليكات كمادة خام لصناعة زجاج النوافذ والألياف الزجاجية العازلة.

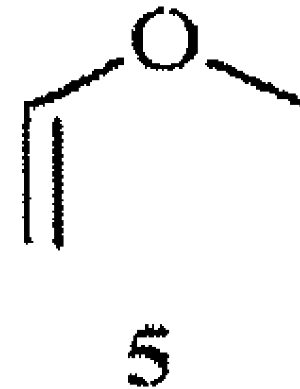
البوليمرات الغير آيونية: يتوفر العديد من المونوميرات الغير آيونية ومن بينها تلك المركبات الموضحة بالشكل التالى:

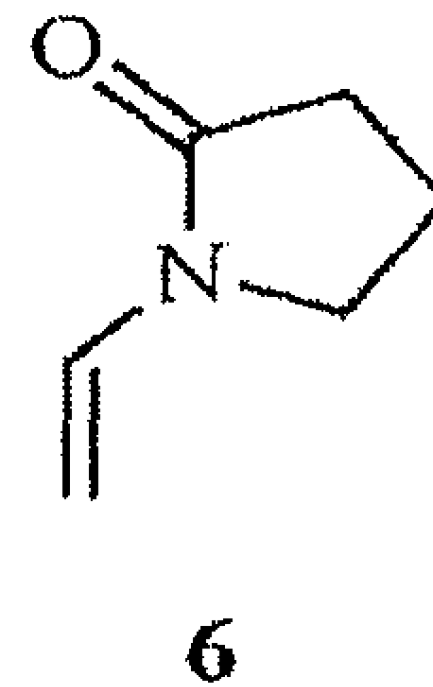


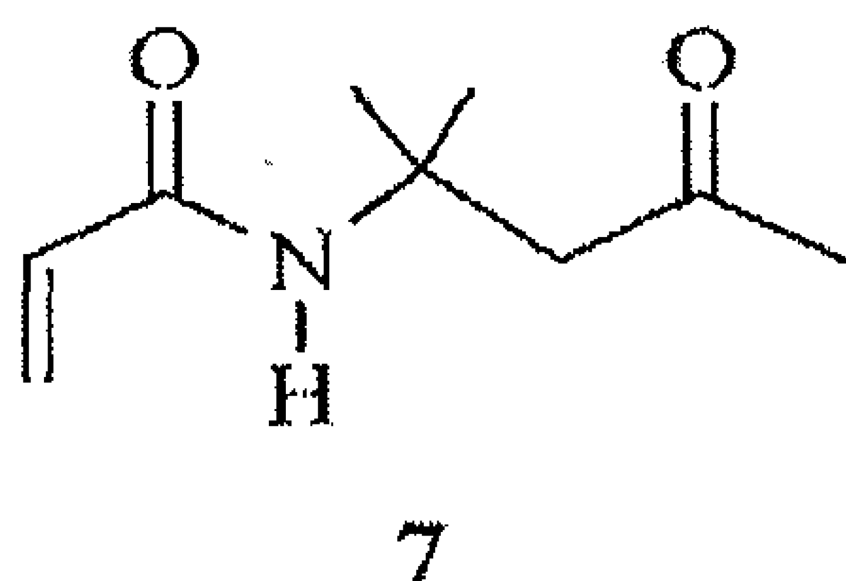


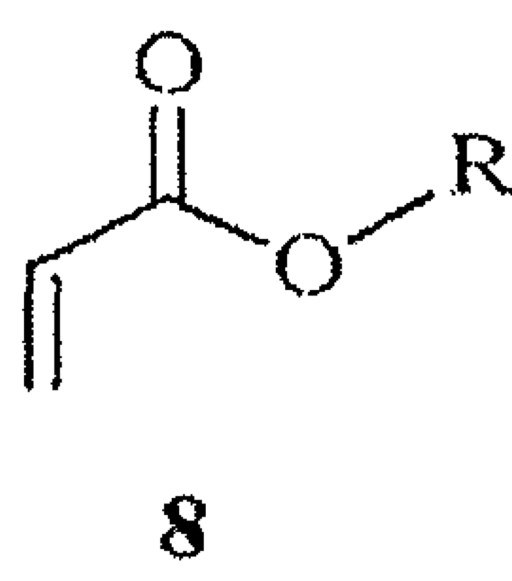


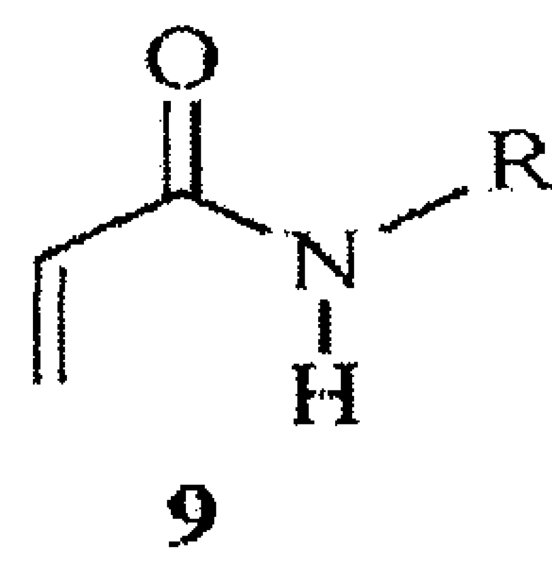












أمثلة لمونوميرات غير مشحونة تستخدم في تصنيع

وتحضير الكوبوليمرات التخليقية الغير آيونية.

ولقد استخدمت هذة المونوميرات لتحضير عدد كبير من الكوبوليمرات القابلة للذوبان فى الماء. وترجع قابلية الذوبان فى الماء كنتيجة للتركيز العالى من مجموعات وظيفية قطبية(روابط هيدروجينية) على الوحدات المتكررة. وأهم البوليمرات التجارية الموجودة مبنية على الأكريليك، أوكسيد الفينيل.

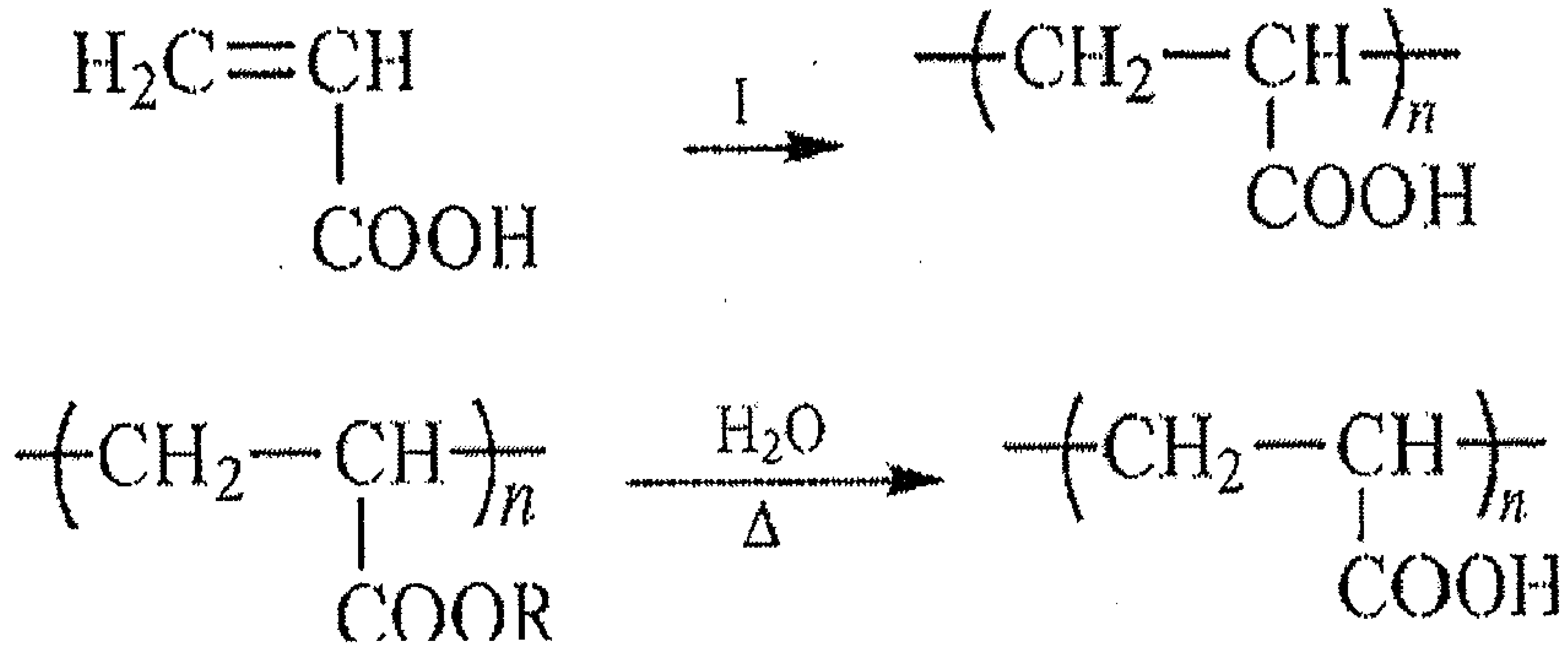
بولى أكريل اميد: يمكن بلمرة اكريل أميد(AM) ببوادىء الجذور الحرة مثل مركبات الآزو، والتقطير بالارتجاع Redox، والعوامل المساعدة، والضوء، والأشعاع.



بلمرة الأكريل اميد.

ويعتبر هذا المونومير فريداً بين مونوميرات الفينيل والأكريليك بسبب إمكانية بلمرتة إلى أوزان فائقة الوزن الجزيئى. وتعزى هذة الخاصية إلى سهولة تنقية المونومير. ويمكن عزل البوليمرات السائلة عادة بالترسيب أو بالفصل الغشائى/التجميد الجاف. ومع ذلك فإن المنتجات الصلبة صعبة الأذابة، وأمكن حل هذة المشكلة حديثاً بإكتشاف مستحلبات الماء- فى الزيت للبولى أكريل أميد والتى تنقلب بإضافة مخفض توتر سطحى قابل للذوبان فى الماء لتعطى مستحلب زيت- فى الماء ويمكن أن تذوب البوليمرات الناتجة بسهولة فى الماء. ويشترط أن يتم الأنقلاب بشكل تام حتى لايحدث فقد لنشاط البوليمر.

بولى حامض الأكريليك: يمكن تحضير بولى حامض الأكريليكPAA بالبلمرة المباشرة للجذور الحرة فى محلول مائى، أو ببلمرة الترسيب فى البنزين. ومن المعتاد استخدام الكحولات والميركبتانات عوامل أنتقال السلسلة لتنظيم الوزن الجزيئى للبوليمر. ويمكن تحضيرPAA كذلك بتحلل بولى الكيل اكريلات.

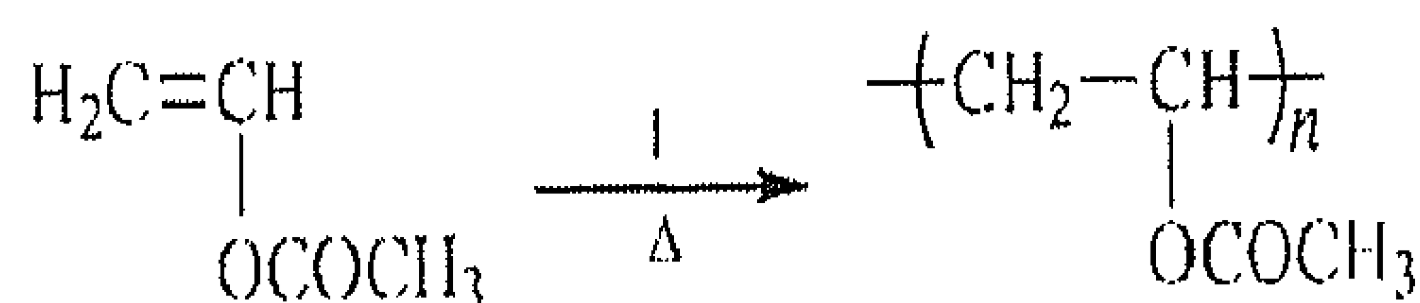


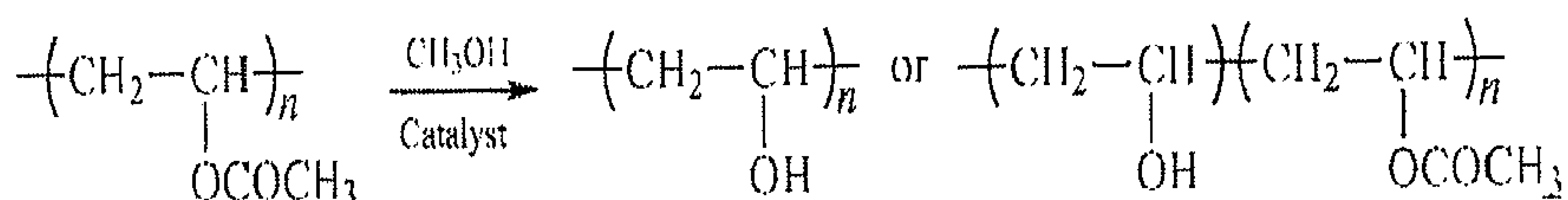
تحضير بولى حامض الأكريليك بالبلمرة المباشرة، أو بتحلل البولى أكريلات.

ويستخدم بوليمر PAA كمادة مغلظة للشبكات، كما يستخدم فى عمليات أسترداد الزيت، ومادة مشتتة لمركبات التلوين (البيجمينت)، ومادة تعويم، وكمادة لاصقة.

بولى أوكسيد الأيثيلين: يمكن تحضير مركب بولى أوكسيد الأيثيلينPEO ببلمرة فتح الحلقة لمونوميرات أوكسيد الأيثيلين. ويوجد البوليمر فى صورة بودرة بيضاء حرة الأنسياب. وتصل درجة إنصهارها إلى 65م[5] وتتراوح درجة انتقالها الزجاجى مابين- 45 إلى- 53 م[5]. ويمكن تشكيلها كمادة بلاستيكية حرارية عند درجة الحرارة الأعلى من درجة حرارة أنصهارها بالقولبة أو بالبثق. ويفضل إدخال مادة ملدنة إليها نتيجة لزوجة الأنصهار العالية الخاصة بها. ويذوب البوليمر تماماً عند درجة حرارة الغرفة.

بولى فينيل كحول:يتم تصنيع بوليمر PVA بالمعالجة الكحولية والتحلل لبولى فينيل أسيتات والذى بدوره ينتج بدورة ببلمرة الجذور الحرة لمونومير فينيل اسيتات.

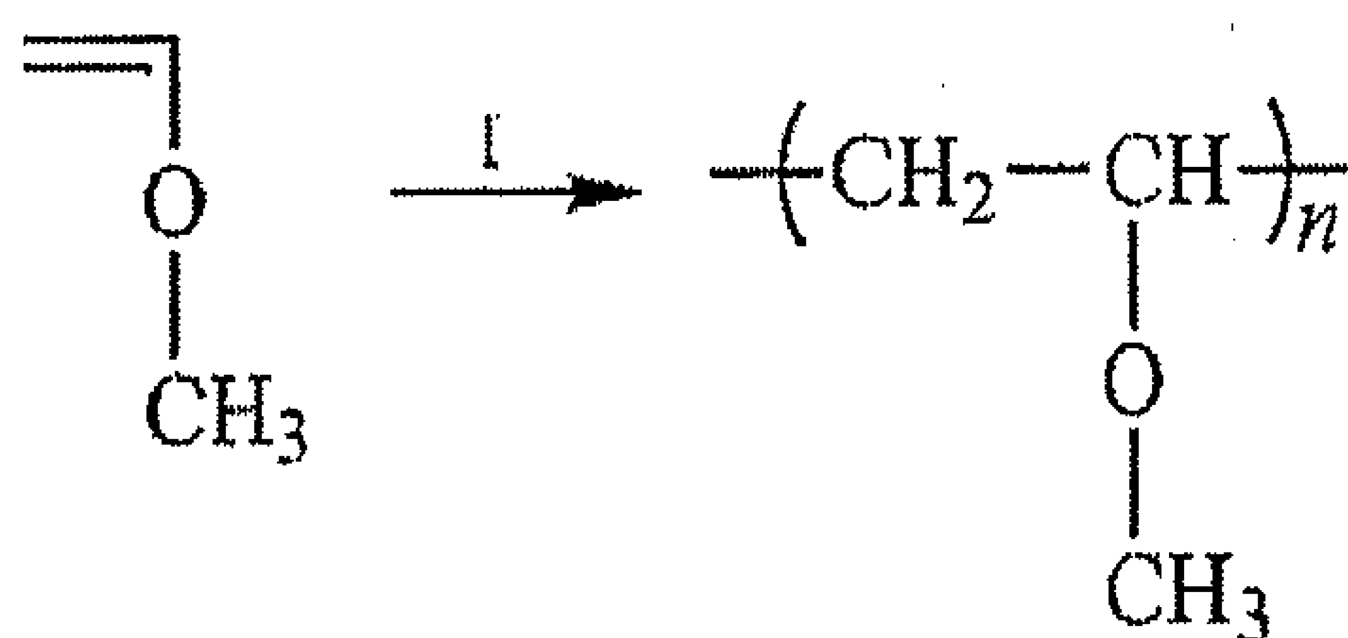




بلمرة فينيل اسيتات.

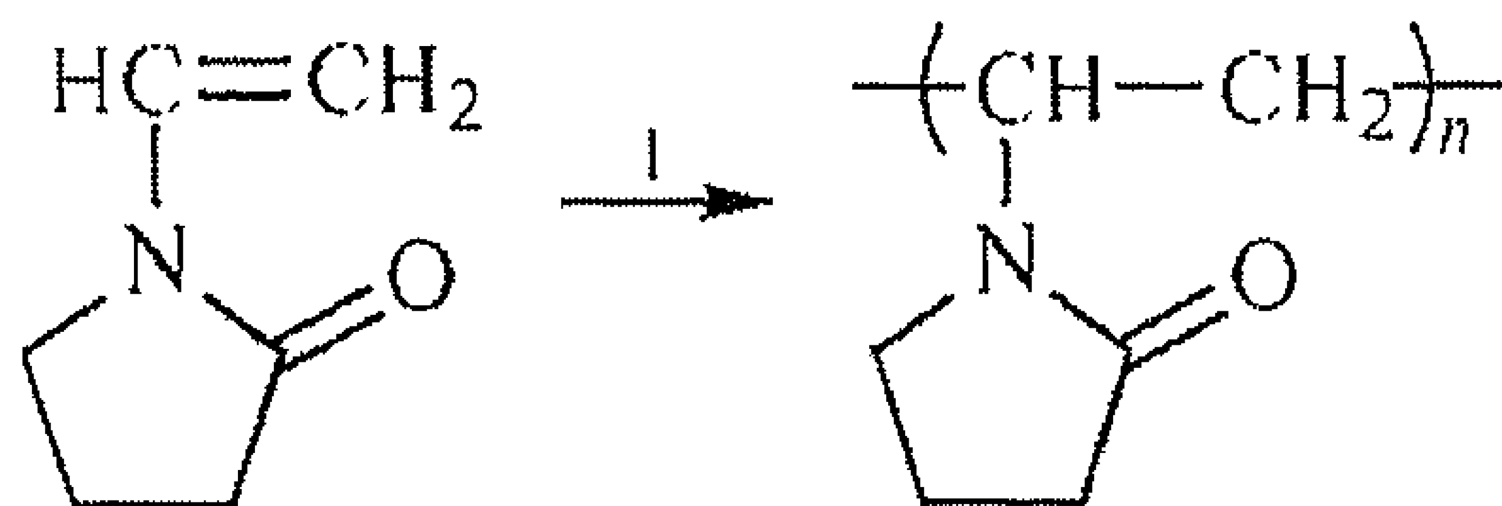
وتتم بلمرة مونومير فينيل اسيتات بتقنيات المحلول أو الكتلة أو المستحلب. ثم يذاب بولى فينيل أسيتات المتكون فى مذيب مثل الكحول الميثيلى ويتم التحلل بواسطة عوامل مساعدة حامضية أو قاعدية. ولايذوب بوليمر PVA فى الكحول الميثيلى ويترسب، ثم يرشح ويغسل ويجفف. وتعتمد خواص البوليمر على درجة المعالجة بالكحول وعملية التحلل وعلى لزوجة البوليمر والوزن الجزيئى. وتتحسن الخصائص مثل مقاومة الشد والتمزق والأستطالة والمرونة بزيادة مدى التحلل المائى والمعالجة الكحولية، وكذلك مع زيادة اللزوجة والوزن الجزيئى. والبوليمر لة القدرة على تكوين الفيلم الرقيق المقاوم للشحوم والزيوت والمذيبات، كما أن التغطية بالبوليمر لاتستلزم دورة تسوية لأن الفيلم الجاسىء يتكون بالتبخر، والفيلم عديم النفاذية للغازات مثل الأوكسيجين والنيتروجين وثانى أوكسيد الكربون والهيدروجين والهليوم وكبريتيد الهيدروجين. ولكن الفيلم يسمح بنفاذية بخار الماء والأمونيا. ويستخدم البوليمر فى صناعة المواد اللاصقة المقاومة للتبلل فى صناعة الورق، وكمادة رابطة قوية فى صناعة النسيج، كما يستخدم مع العديد من المواد لتحويلها إلى صورة المستحلب مثل الزيوت النباتية والزيوت المعدنية والمذيبات والبلاستيك والشموع والراتنجات، كما يستخدم مع تركيبات مستحضرات التجميل، ويستخدم الفيلم فى صناعة خيام الأوكسيجين.

بولى ميثيل فينيل إيثير: قابلية عالية للذوبان فى الماء وهو مشتق لميثيل إيثير لبولى فينيل كحول.



بلمرة ميثيل فينيل إيثير.

Poly(N-vinylpyrrolidone): يتبلمر مونومير Vinylpyrrolidinone (NVP) تحت ظروف الجذر الحر عبر تقنيات الكتلة، والمحلول، والمعلق.

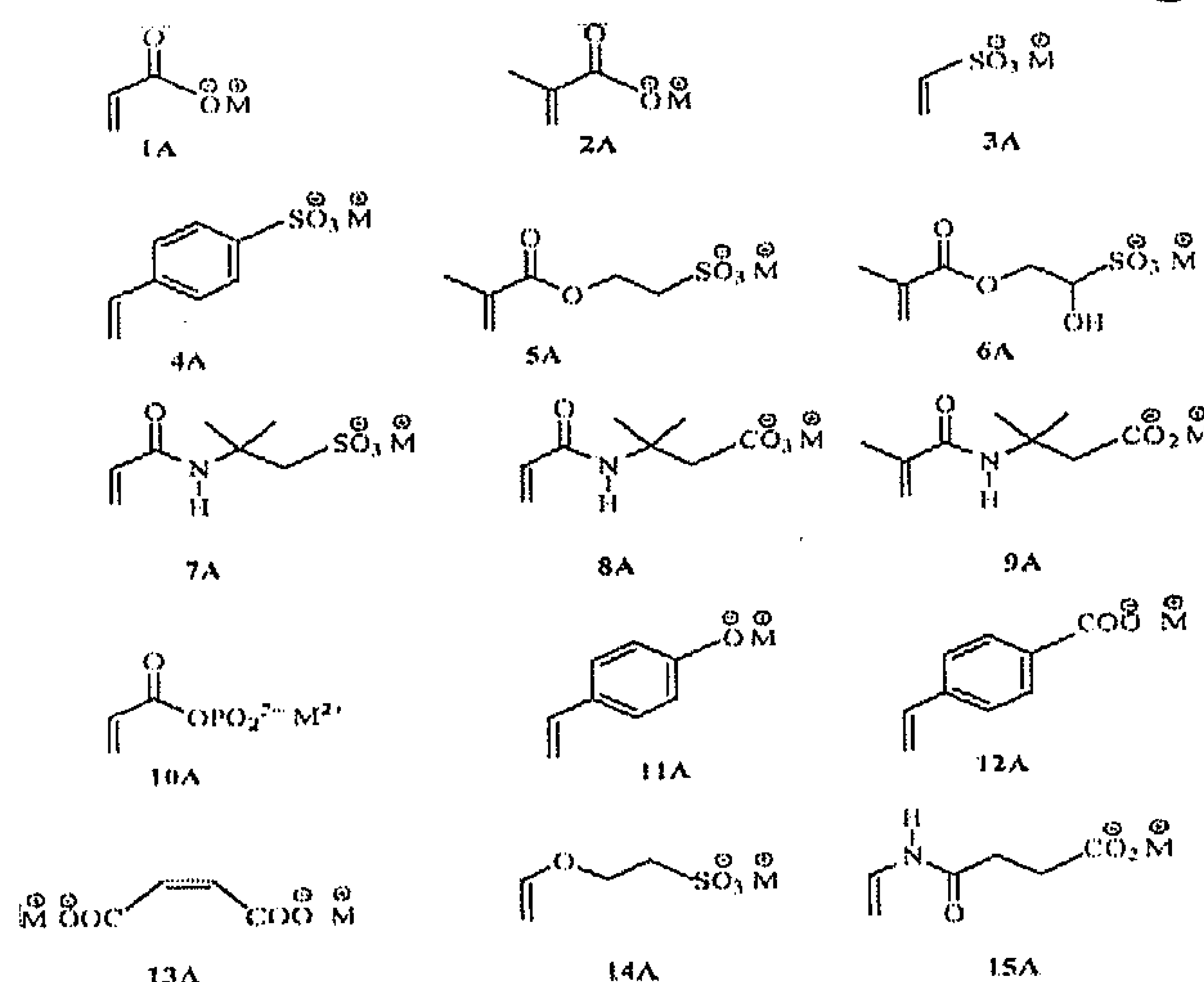


بلمرة مونومير(Vinylpyrrolidinone (NVP

يستخدم البوليمر فى العديد من الصناعات مثل الصناعات الدوائية والصيدلانية ومستحضرات التجميل والنسيج والمشروبات الروحية والمواد اللاصة والورق. على سبيل المثال، استخدم البوليمر لتخفيف وزيادة حجم بلازما الدم، وفى صناعة الأقراص الدوائية، كما يدخل فى صناعة شامبوهات ورشاشات الشعر، وعامل مثبت فى صناعة البيرة، كما يستخدم كمادة لاصقة ممتازة للزجاج.

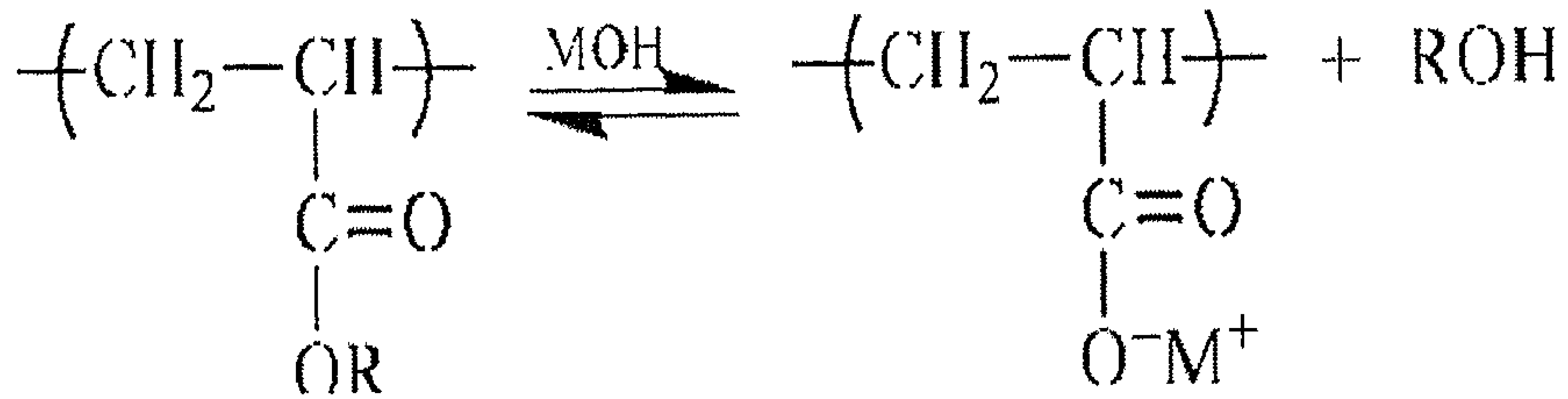
Polyelectrolytes: عبارة عن بوليمرات بها مجموعات فعالة نشطة ومشحونة ملتصقة عبر السلسلة. وتقسم البوليمرات حسب الشحنة الكهربية التى تحملها إلى polyanions(سالبة الشحنة الكهربية)أوpolycations(موجبة الشحنة الكهربية).

Anionic polyelectrolytes: يمكن تصنيع بولى حامض الأكريليك الأنيونى بالبلمرة المباشرة كما هو موضح بالشكل التالى:



أمثلة للمونوميرات المستخدمة فى تحضير البولى الكتروليتات الأنيونية.

ويتم فى هذة الطريقة المباشرة إجراء بلمرة متجانسة لأملاح حامض الأكريليك، أو يمكن عمل copolymerizationبلمرة مشتركة ببدء الجذر الحر فى وسط مائى. أما الطريقة الثانية المستخدمة فى التحضير فتتضمن إجراء تفاعل (تحلل مائى)تصبن لأنتاج بولى حامض الأكريليك الأنيونى كما هو موضح بالمعادلة التالية:



تحضير أملاح بولى حامض الأكريليك بتحلل بولى ألكيل أكريلات.

وتستخدم مركبات بولى حامض الأكريليك الأنيونية كمغلظات للبن النباتىlatex وكيماويات فى حقول الزيت، وكمواد مشتتة.

بولى حامض ميثا أكريليك وأملاحها: يستخدم العديد من الطرق فى التحضير مثل التقطير بالأرتجاع فى محلول مائى، بلمرة الجذر الحر بواسطة بيروكسيد الهيدروجين والبير سلفات. ويستخدم البوليمر فى الطلاء، وكمادة لاصقة وفى عمليات الحفر، كما يدخل فى مكونات المركبات المتصة.

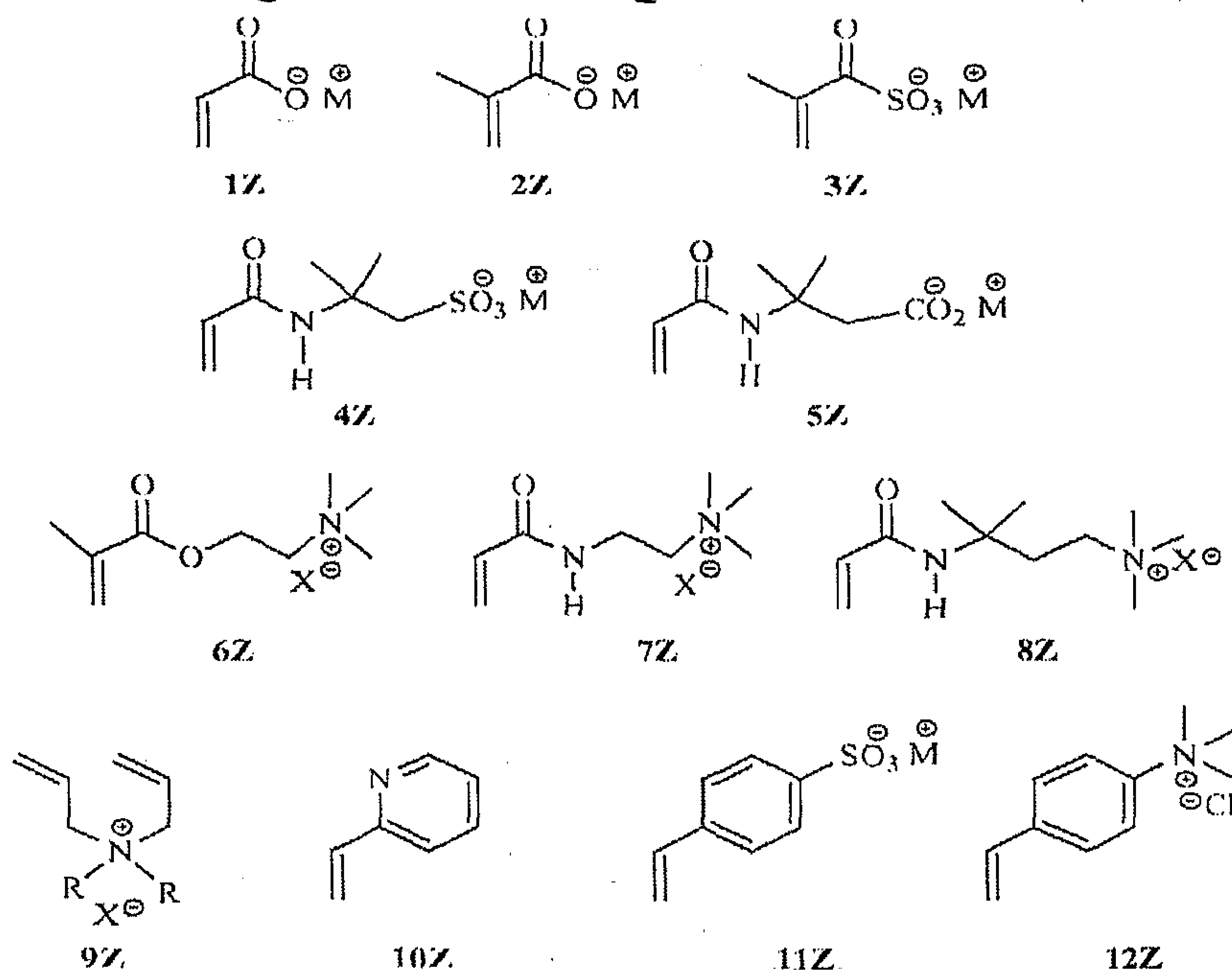
بولى حامض فينيل سلفونيك وأملاحة: يتم تحضيرة ببلمرة إيثيلين حامض السلفونيك أو أملاح الصوديوم الخاصة بة تحت ظروف الجذور الحرة. وعند إضافة أملاح الصوديوم إلى الميثانول أو الدايوكسان يظهر راسب أبيض نقى فى المحلول المائى. وأملاح الصوديوم والأمونيوم الخاصة بة تذوب فى الماء ولاتذوب فى المذيبات العضوية، كما لاتذوب أملاح الكالسيوم.

Cationic polyelectrolytes: تتميز بخواص فريدة من الكثافة وتوزيع الشحنات الموجبة عبر العمود الفقرى للجزيئات الكبيرة وكذلك الوزن الجزيئى. وتستخدم فى مجال معالجة المخلفات وصناعة الورق.

polyzwitterions : عبارة عن بوليمرات أمفوتيرية تذوب فى الماء تحتوى على شحنات كاتيونية وشحنات أنيونية، ويمكن تقسيمها إلى قسمين هما:

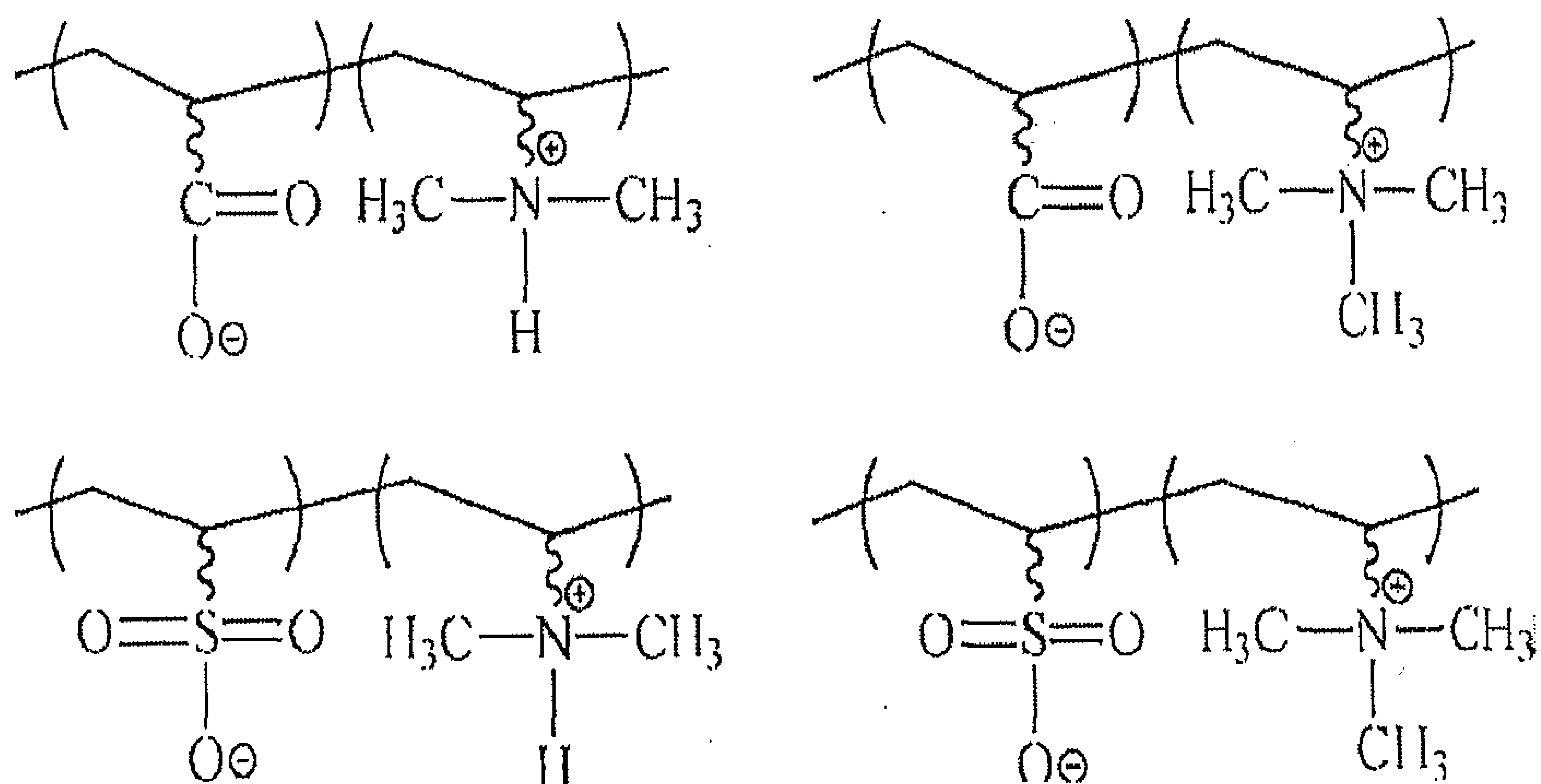
polyampholytes & polybetaines

ويتم تقسيم كل مجموعة منها إلى أنواع نوعية، كما هو موضح بالشكل التالى:



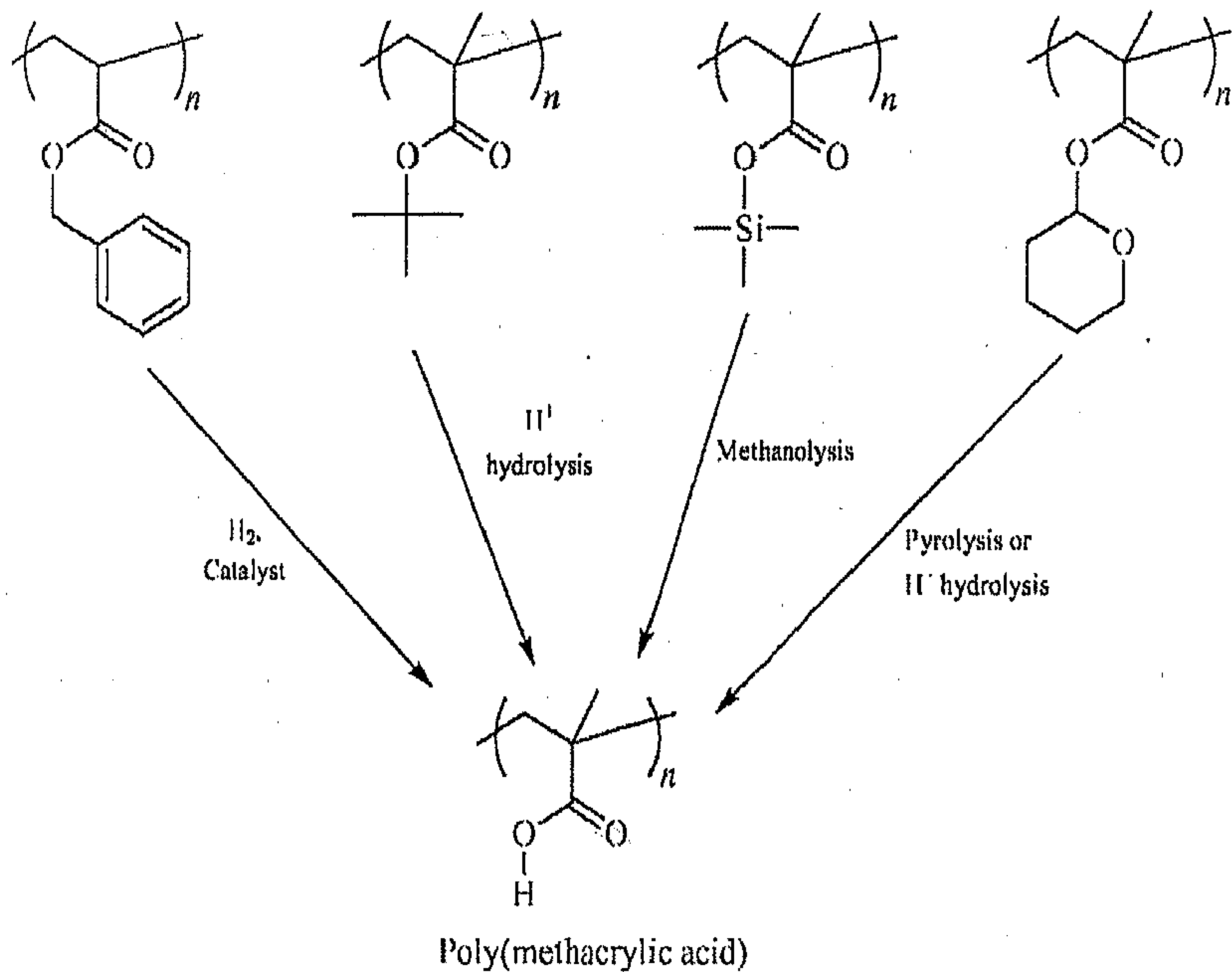
أزواج المونومير المستخدمة فى تحضير polyzwitterions

وتستخدم المونوميرات السابقة فى تحضير مركب polyampholtes



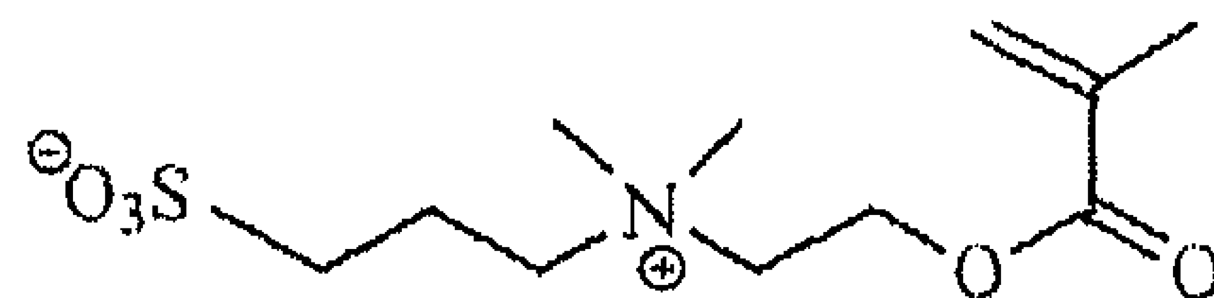
تركيب polyampholytes

Polyampholyte: عبارة عن مواد تستقر فيها الشحنات الأنيونية والكاتيونية فى وحدات مختلفة. ونتيجة لهذا تكون هذة المواد إما متوازنة الشحنات الكهربية، أو تكون غير متوازنة ويعتمد ذلك على النسبة المولارية للمونوميرات الأنيونية /الكاتيونية. ويمكن تقسيمها إلى أربعة مجموعات:أ- تلك التى تكون فيها البقايا الأنيونية والكاتيونية متعادلة. ب- تلك التى تكون فيها البقايا الكاتيونية متعادلة ولكن البقايا الأنيونية تكون حساسة للتغيرات فى PH. ج-تلك التى تكون فيها الشحنات الأنيونية متعادلة ولكن البقايا الكاتيونية تكون غير حساسة للتغيرات فى PH . د- تلك التى تكون فيها البقايا الأنيونية والكاتيونية غير حساسة للتغيرات فى PH . ويمكن تحضير مركباتPolyampholyte بالبلمرة المشتركة المباشرة للمونوميرات الكاتيونية والأنيونية فى أوساط مائية، ومن خلال بلمرة الجذر الحر. ويلاحظ أنة فى حالة البلمرة الأنيونية يجب استعمال مونوميرات محمية من الحامض، كما هو الحال مع حامض ميثا أكريليكMMA. ويستعمل مونوميرات محمية عديدة لأدخال بقاياMMA مع -2 تتراهيدروبيرانيل ميثا أكريلات 2-tetrahydropyranylmethacrylateلجعلها أكثر كفاءة.

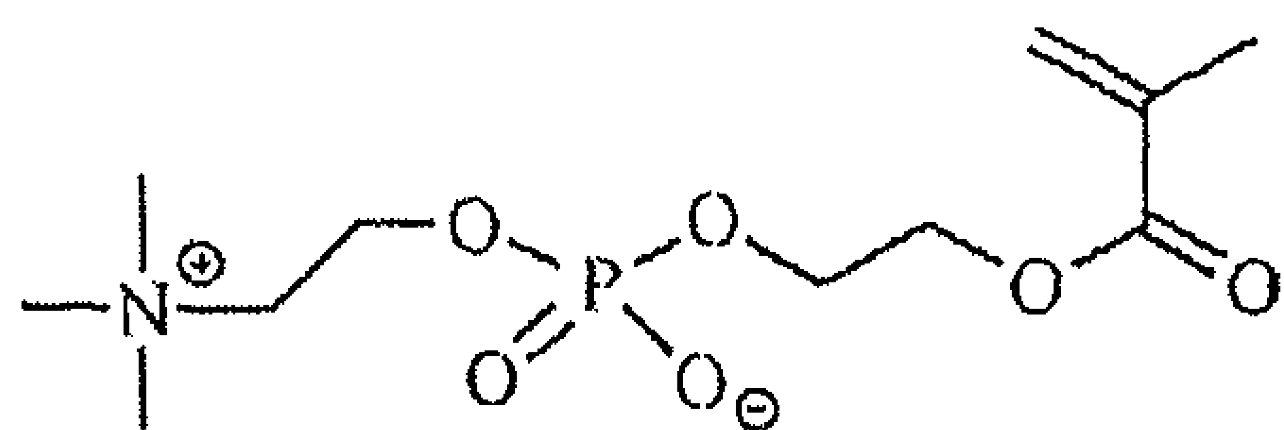


الحماية الكيميائية المستخدمة لأنتاج حامض بولى ميثا أكريليك وأملاحة.

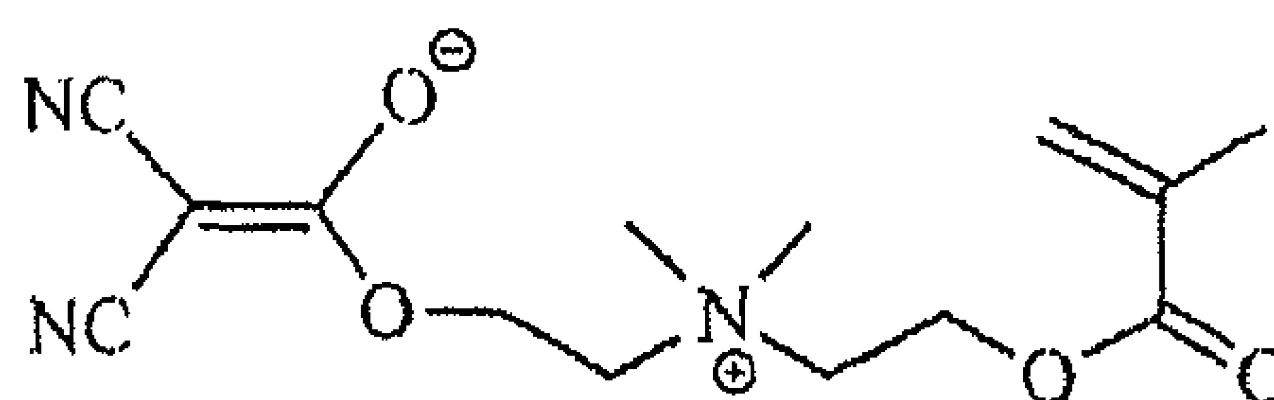
Polybetaines: عبارة عن مواد تكون فيها الأجناس الوظيفية الأنيونية والكاتيونية جزء من نفس الوحدة، كما هو موضح كالتالى :



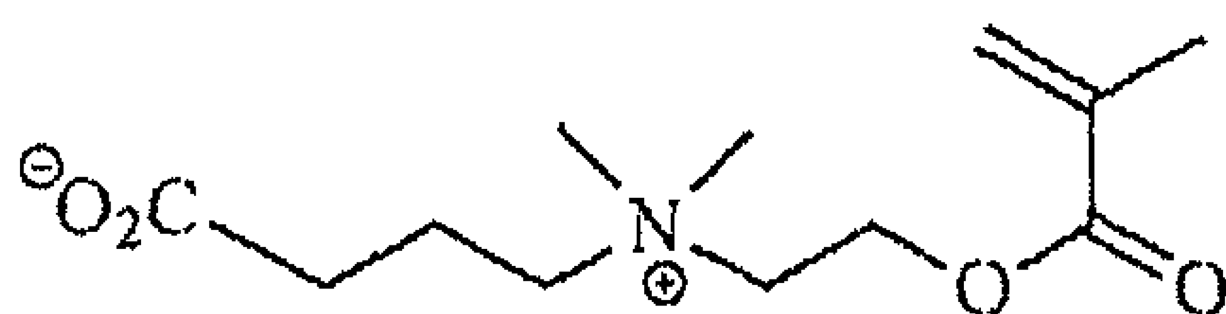
A sulfobetaine



A phosphobetaine



An ammonium alkoxydicyanoethenolate



A carboxybetaine

التركيبات العامة لبيتينات مبنية على الميثا أكريليك.

ونظراً لأن البقايا الأنيونية تكون مساوية تماماً لعدد البقايا الكاتيونية لذا تكون البقايا الكاتيونية فى البيتينات البوليمرية من نوع الأمونيوم الرباعى. وتتنوع الوظيفة الأنيونية مما يؤدى لتقسيم البيتينات البوليمرية إلى سلفوبيتين(مجموعة سلفونية فعالة) وكربوكسى بيتين(مجموعة كربوكسيلات فعالة)وكذلكetheneolatebetaines (وهى مجموعة dic-anoetheneolateفعالة). ويمكن تحضير مونوميرات البيتين بعدة طرق مختلفة، وبالنسبة لمركب سلفوبيتين، وهو الأكثر شهرة، يتفاعل مونومير يحتوى على بقاياأمين رباعى مع 1، 3-propanesultoneأو مع1، 4-butanessulton ليعطى sulfobetaineمونومير. ونجد أنة بطريقة مشابهة فإن الأمين الرباعى الفعال يمكن أن يتفاعل مع اصناف haloalky-sulfonate ويمكن تحضير مونوميرات كربوكسى بيتين بطرق مختلفة كما هو موضح كالتالى:

$-N-(CH_2)_n-SO_3^-$

Where n = 3 or 4

or

$-\overset{+}{N}-(CH_2)_n-SO_3^-$

$X-(CH_2)_n-SO_3^-$

X = Cl or Br

1. $X-(CH_2)_n-CO_2C_2H_5$
2. HO^-

X = Cl or Br

$CH_2=CH-CO_2H$

$-\overset{+}{N}-(CH_2)_n-CO_2^-$

$-\overset{+}{N}-(CH_2)_2-CO_2^-$

+

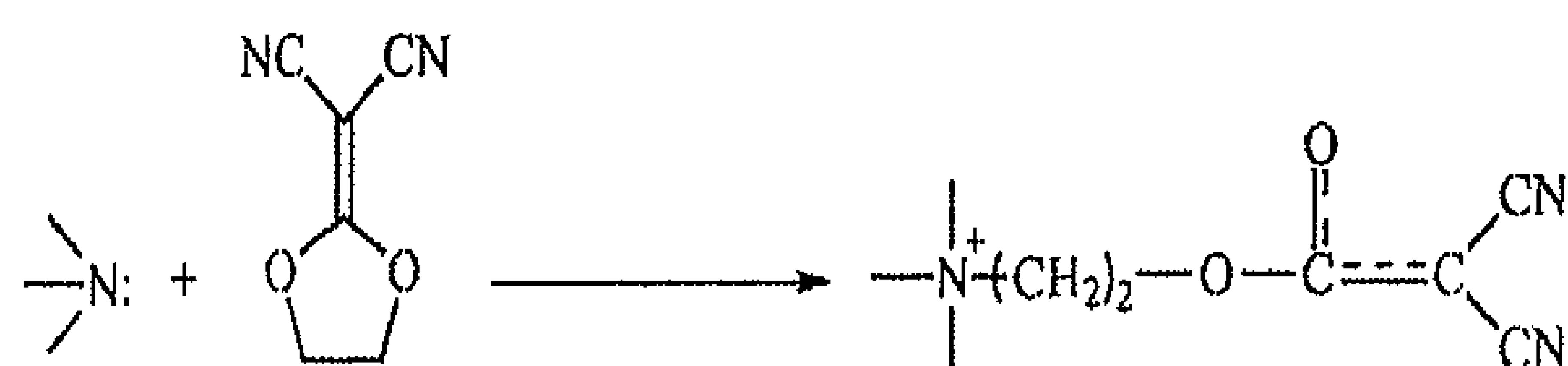
$-\overset{+}{N}-H \quad CH_2=CH-CO_2^-$

$X-(CH_2)_n-CO_3^-$

X = Cl or Br

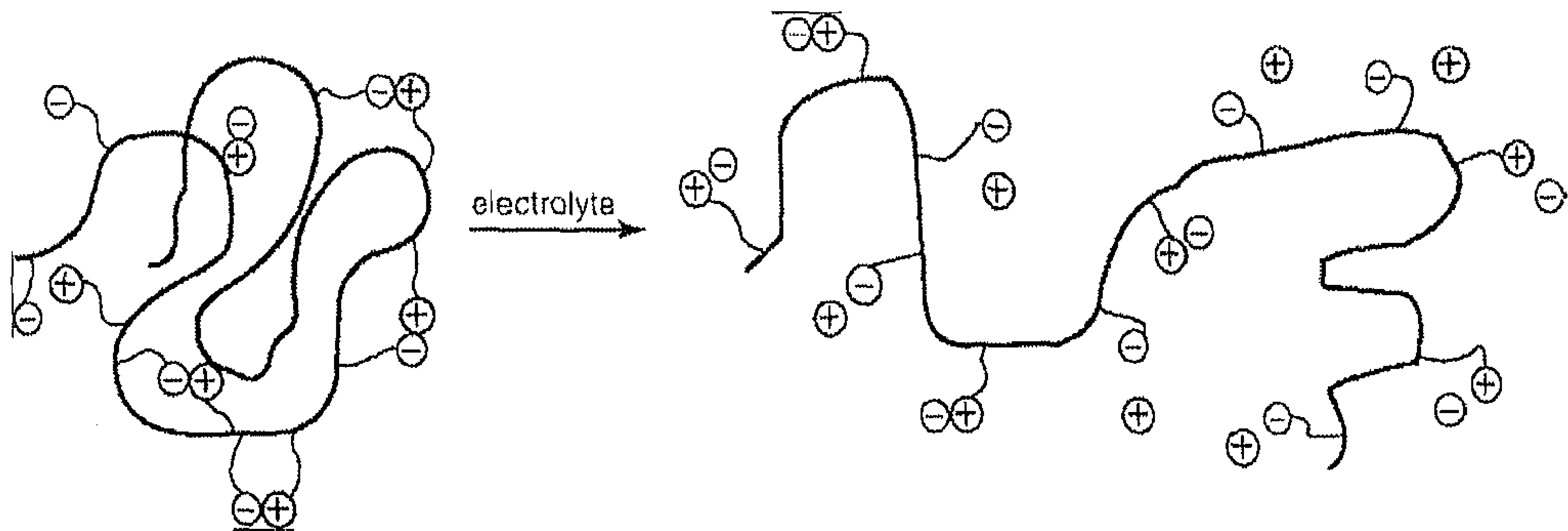
$-\overset{+}{N}-(CH_2)_2-CO_2^-$

$-\overset{+}{N}-(CH_2)_n-CO_2^-$



مسارات التخليق العام لمركبات سلفو/كربوكسى بيتين.

حيث يمكن الحصول عليها من تفاعل لاكتون مناسب مع اجناس امين رباعى. وبوليمرات polyzwitterions تبدى خواص عجيبة فى المحاليل المائية، وكقاعدة عامة فهى لاتذوب فى الماء النقى نتيجة تكوين تلامس آيونى داخل السلاسل ينتج عنة تركيب شبكى. ويلاحظ أن Polyampholytes& Polybetaines لاتذوب وتصبح قابلة للذوبان عند إضافة اليكتروليتات منخفضة الوزن الجزيئى مثل ملح كلوريد الصوديوم.



شكل (166) مخطط يوضح أستجابة مركب Polyampholyte عند اضافة الكتروليت.

وتستخدم بوليمرات polyzwitterions فى معالجة المجارى، وكعامل تجلط، وفى التعويم ومع سوائل حفر الأبار، وكمواد مساعدة فى أسترداد الزيوت.

بلاستيك بقوة الصلب : تجمع ما بين قوة الصلب وشفافيه الزجاج وخفيه البلاستيك، تلك هي خصائص المادة التي تم تخليقها في معامل جامعة ميشيجان، وهى نوع من أنواع البلاستيك المركب ولكنه يتميز بقوته التى تنافس الصلب فى صلابته مع أحتفاظها بخفيه الوزن والشفافيه المعهوده فى البلاستيك. وتتركب هذه النوعية الجديدة من البلاستيك من طبقات وشرائح ميكروسكوبيه من الطفل (الطين) مع البوليمرات القابله للذوبان فى الماء من خلال عمليه كيميائيه يدخل فيها الغراء الأبيض. أطلق عليها عليها مسمى بلاستيك الصلب حيث يتوقع أن تستخدم فى أنتاج دروع للجنود وأفراد الأمن ومركباتهم أخف وأقوى مما هى مستخدمه الأن. ولا يتوقف استخدامها عند التطبيقات العسكريه، بل تتعداها الي التطبيقات متناهيه الصغر مثل الأجهزة فائقه الدقه Micro-electro-mechanical Devices والحساسات الطبيه والحساسات المستخدمه فى الطائرات الموجهة عن بعد.

((تم بحمد الله))

المراجع

المراجع العربية

1 – د- عمر عبد اللة حسين الهزازى- كيمياء البوليمرات – جامعة أم القرى- قسم الكيمياء.

2 – تكنولوجيا وكيمياء البوليمرات – د. كوركيس عبد آل آدم- د. حسن على كاشف الغطاء- وزارة التعليم العالى والبحث العلمى – المديرية العامة للتعريب – كلية العلوم- جامعة البصرة -الطبعة الأولى

3 – توفيق قسام وفوزى عوض ويحيى حمود، فيزياء المواد (منشورات جامعة دمشق المطبعة الجديدة 1991).

4- حسن كلاوى ويحيى وليد البزرة وفؤاد صالح، الكيمياء الفيزيائية (مترجم) (المركز العربي للتعريب والتأليف والترجمة والنشر بدمشق 1996).

5- حسن كلاوى، «عالم البلورات السائلة (الحالة الرابعة للمادة)، مجلة عالم الذرة 27 (أيلول/تشرين الأول 1993).

6 – بيتر وايزمان-المدخل إلى الكيمياء العضوية الصناعية- ترجمة د.يحياوى، د.قنديل – مطبعة جامعة حلب- 1983م.

7 – د.على الأشرم- اللدائن وخواصها التكنولوجية – دارالراتب الجامعية- بيروت – لبنان – الطبعة الأولى 1994-

المراجع الاجنبية

1-Rosato, Dominick V.; Rosato, Donald V.; Rosato, Matthew V. (2004), Plastic product material and process selection handbook, ^ Chemical Engineering – Polyester Information Platform

2- Billmeyer, F, Textbook of Polymer Science, 2nd ed., John Wiley and Sons, Inc., NY (1971).

3-Braun, D, Simple Methods for Identification of Plastics, Macmillan Publishing Co. Inc., NY (1982).

4 - Handbook of Chemistry and Physics, 65th ed., CRC Press, Inc., Boca Raton, FL (1985).

5 -Modern Plastics, Encyclopedia, Mid-October 1990 Issue, Volume 67, Number 11, McGraw Hill, Inc., Hightstown, NJ (1990).

6-Polymer Chemistry, American Chemical Society (1986). Polymer Chemistry, National Science Teachers Association (1989).

7-Shakhashiri, B, Chemistry Experiments I, University of Wisconsin Press, Madison, WI (1983).

8-Smith, William F., Foundations of Materials Science and Engineering, McGraw Hill, NY (1993).

9-«Waste Solutions,» Modern Plastics, April, (1990).

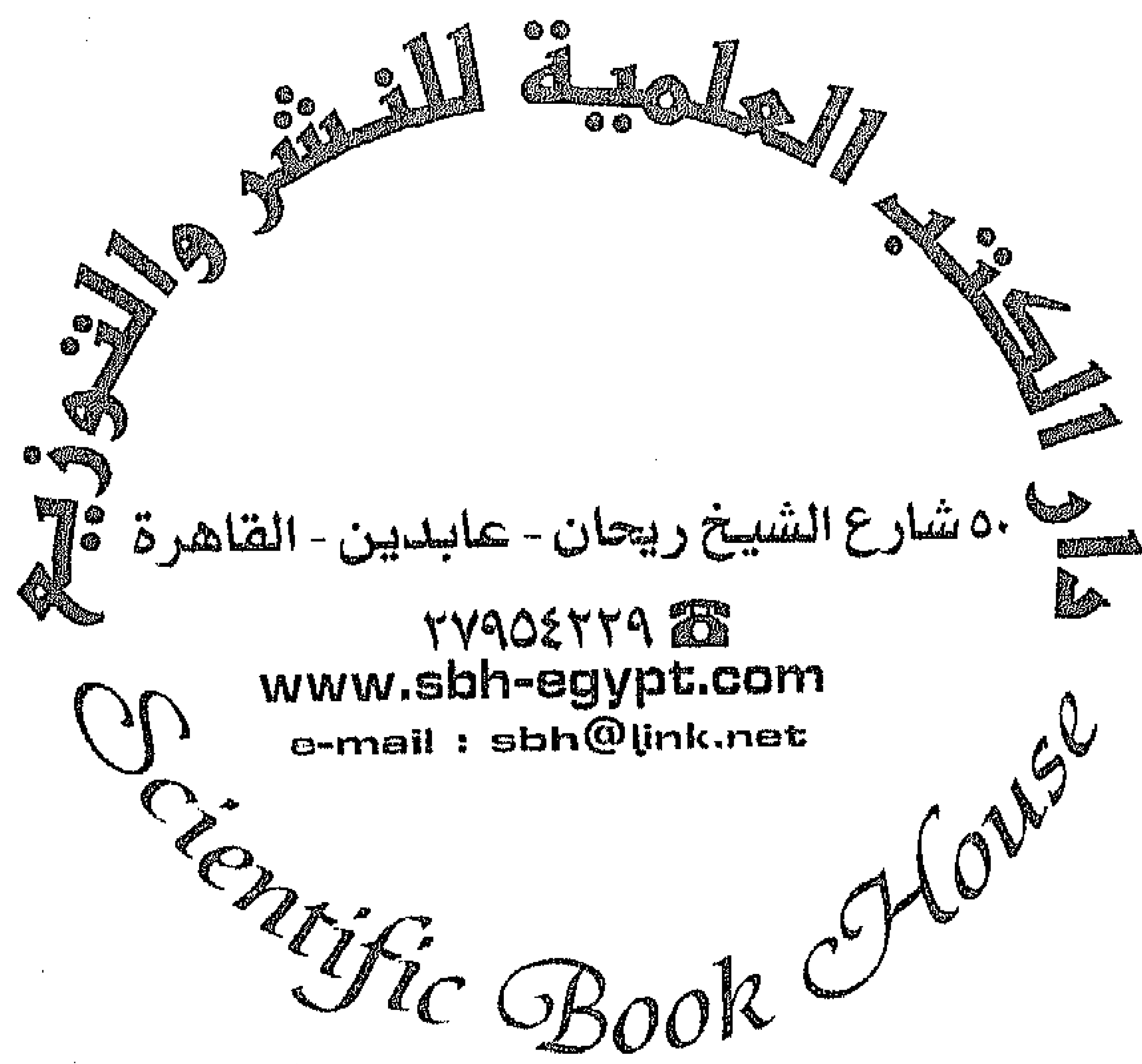
10 - Daniels AU, Chang MKO, Andriano KP, et al., «Mechanical Properties of Biodegradable Polymers and Composites Proposed for Internal Fixation of Bone,» J Appl Biomat, 1:57- 78, 1990.

11-. U.S. Absorbable and Erodible Biomaterials Products Markets, Frost & Sullivan report, chap 10, Mountain View, CA, Frost & Sullivan, 1995.

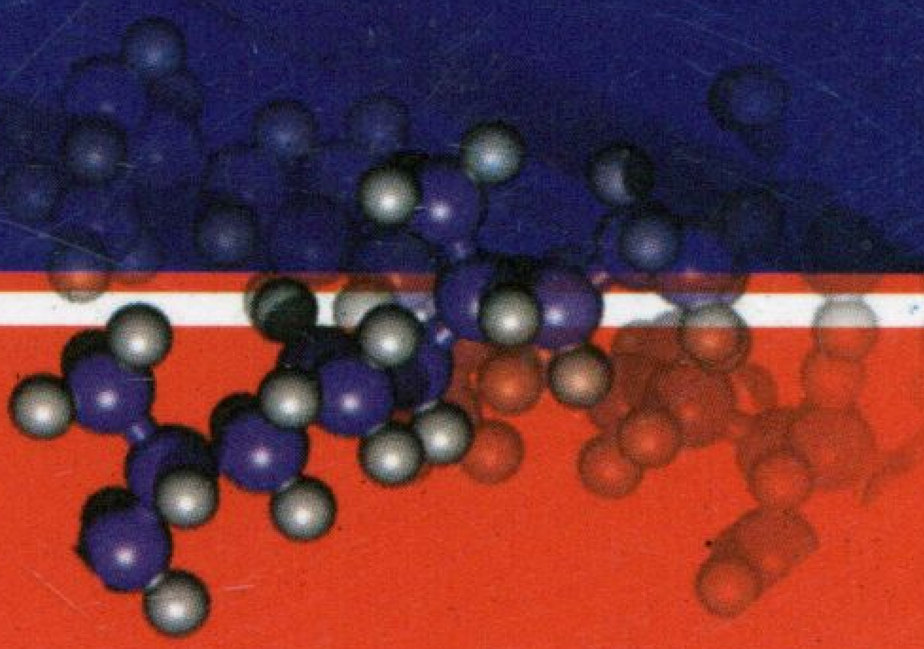
12-. Goupil D, «Sutures,» in Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine, Ratner BD, Hoffman AS, Schoen FJ, and Lemons JE (eds), New York, Academic Press, pp 356-360, 1996.

13-Edwark W.Duek,plastics &Rubbers-Butter-worth-London-1971. Fred W.B.illmeyer,Hr;Text Book of polymer science -2nd edition-john wiely&sons.inc.london-1971.

فهرس


دار الكتب العلمية للنشر والتوزيع
٥٠ شارع الشيخ ريحان - عابدين - القاهرة
☎ ٢٧٩٥٤٢٢٩
www.sbh-egypt.com
e-mail : sbh@link.net
Scientific Book House


دار الكتب العلمية للنشر والتوزيع
٥٠ شارع الشيخ ريحان - عابدين - القاهرة
٢٧٩٥٤٢٢٩
www.sbh-egypt.com
e-mail : sbh@link.net
Scientific Book House



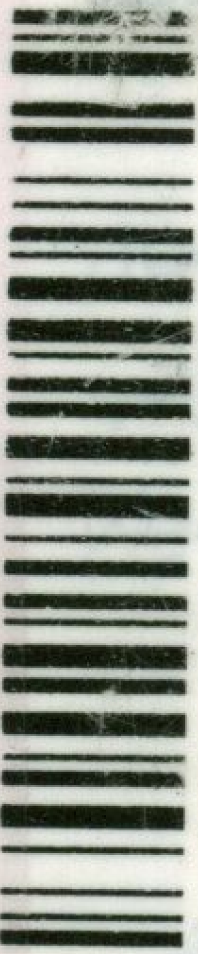
البوليمرات

لا شك أن الانتشار الواسع فى استخدام اللدائن أو ما يسمى بالبوليمرات، أحدث نقلة نوعية فى عصرنا الحاضر، وجعله يتميز عن العصور الأخرى التى مر بها الإنسان منذ نشأته الأولى و الآن نحن نعيش عصر جديد ، فالكيميائيون قد أحدثوا ثورة فى مجال صناعة البوليمرات و من الملامح الظاهرة لذلك أن قميصك مصنوع من البولى استر وحقيبة الملابس مصنوعة من البولى فينيل، وأكياس وزجاجات اللبن مصنوعة من البولى ايثيلين، كما أننا نسير على سجاجيد مصنوعة من البولي بروبيلين، ونجلس على أثاث مصنوع من البولى ستيرين، وسيارتنا تسير على إطارات مصنوعة من البولى ايزوبروبين، ناهيك عن أجهزة الكمبيوتر التى تتغذى باسطوانات مصنوعة من البولي أسيتات الفينيل المرنة، وما ذكر مجرد أمثلة بسيطة لما نتعامل معه فى حياتنا اليومية مع البوليمرات ، وما خفى واستخدم فى الأمور الأخرى أكثر وأعظم والآن دعنا نعود إلى تلك السيارة المصنوعة بالكامل من البلاستيك ونقول بالطبع إن خفض الوزن هو أساس محاولة بناء سيارة اقتصادية فى استهلاك الوقود وأقل تكلفة ، كما يساعد على التخلص من مشكلة التآكل ، و لا أبالغ إذا قلت إن السيارات الأمريكية تحتوى على أكثر من خمسمائة كيلوجرام من البوليمرات (بلاستيك) بما فى ذلك الدهانات واللواصق والاطارات والمشحمات والمفروشات، فليس هناك شئ من أدوات الاستخدام إلا ودخلت البوليمرات فى صناعته و كذلك صناعة التغليف، وصناعة الدواء ، والأحذية ، وجميع أنواع الملابس والأثاث و المفروشات وأغلفة الأدوات الكهربائية ، وأدوات المطبخ وهياكل الأجهزة المنزلية ولعب الأطفال ، وأدوات الزينة والأكياس ذات الأستخدامات المختلفة ، وأرفف المكاتب والمطابخ ، وفى تعبئة المياه و... الأنابيب وغيرها.

إن التقدم الكبير فى مجال الصناعات البتروكيمائية فتح الباب على مصراعيه ... صناعة البوليمرات وأحدث نقلة نوعية فى انتاجها و استخدامها ويمتزج فى الكتاب ... النظرية بالجوانب التكنولوجية التطبيقية ، كما يتعرض الكتاب للبوليمرات ... وعلاقتها بمشاكل البيئة والطرق المقترحة لحل هذة المشكلات.

و الكتاب يعد إضافة للمكتبة التكنولوجية الكيميائية العربية ... والله ولى التوفيق

كيميائى/ محمد اسماعيل ...




ISBN 978 977 5029 97 3
9 789775 029973

دار الكتب العلمية للنشر والتوزيع
٥٠ شارع الشيخ ريحان - عابدين - القاهرة
٢٧٩٥٤٢٢٩
www.sbhegypt.org
e-mail:sbh@link.net info@sbhegypt.org